

应和空间效应以及温度均对主客体的结合能力有明显的影响；用分子力学方法研究体系的旋转角度和能量的关系，寻找最低能量构象，以及稳定化能对平衡反应的影响；利用量子方法研究了各种因素对主客体结合能力的影响，其结果与实验平衡常数顺序基本一致；利用圆二色光谱法定性地讨论了不同浓度的相同客体以及相同浓度的不同客体对主体的识别行为。

四. Salen-Zn 对氨基酸酯的手性分子识别

用紫外可见光谱滴定法研究了主体 Salen-Zn 对氨基酸酯对映体的分子识别行为，测定了识别过程的平衡常数以及客体的立体构型及结构对主客体配位能力的影响；研究该过程热力学性质和焓-熵补偿关系；（结果表明，反应的进行是焓熵共同作用的结果；计算了各识别体系的对映异构体的选择性，阐述了选择性与温度的关系，低温有利于提高反应的选择性，该研究为手性分子识别的应用提供了实验基础和理论依据。）

五. 氨基酸酯体系手性识别的理论研究

首次将分子力学的方法引入手性 Salen 金属配合物的识别研究体系，用 Tripos 力场研究了主体 Salen-Zn 与氨基酸酯缔合后的体系最低能量构象，分析了 L、D 型两个体系能量差异的主要来源，即分子识别的主要根源是静电能的差异。

（用量子化学方法计算了 SalenZn 与氨基酸酯对映体体系的分子识别行为，从理论方面研究了主客体之间的缔合能力及影响缔合能力大小的因素，主要讨论了配合物前沿轨道能量（HOMO）、配位原子净电荷、Mulliken 成键布居等方面对配合物稳定性的影响。研究结果说明，配位反应平衡常数的大小是主-客体化合物空间效应和电子效应协同作用的结果，此结论与实验结果一致。

研究结果表明，分子力学和量子化学用于分子识别体系的研究，是该研究领域的又一新方法和新型的工具。）

关键词：新型席夫碱；手性 Salen 配合物；单晶结构；CD 光谱；分子识别，分子力学和量子化学。

Abstract

Schiff base metal complexes are of great importance in the field of bioinorganic chemistry, coordination chemistry and supermolecular chemistry. Molecular recognition and theoretic study of chiral metal-salen complexes have been studied in this thesis. This main content is shown as follows:

1. Synthesis and characterization of new metal salen complexes

a A series of novel chiral SalenZn complexes and four (Fe, Co, Ni, Cu) CalixSalen complexes were synthesized and characterized by $^1\text{H NMR}$, Elemental analysis, FT-IR, FAB-MS, UV-vis, the CD spectra, furthermore the CD spectra properties of the complexes were discussed in detail for the first time.

b. Eight novel chain binuclear Schiff base (Cu, Ni, Zn) complexes, cyclical binuclear Schiff base complexes and its four metal (Fe, Co, Ni, Cu) complexes were synthesized and characterized by FT-IR, Raman, $^1\text{H NMR}$, Elemental analyses, UV-vis, and the ESR properties of chain binuclear complexes were studied.

2. Synthesis and the crystal structure of optically active six-coordinated salen-Co complexes

Salen and derivative (MeO-Salen and t-Bu-Salen) of nine metal Co(III) axial coordination complexes were synthesized and characterized, (Im, N-MeIm, 2-MeIm as axial ligand) by Element analysis, FT-IR, $^1\text{H NMR}$, UV-vis and CD Spectra. The $^1\text{H NMR}$ and the CD spectra of properties of the six-dentate complexes were studied in detail. The crystal structure of $\{\text{Co}[\text{Salen}(\text{MeIm})_2]\}\text{ClO}_4$, $\{\text{Co}[\text{MeO-Salen}(\text{MeIm})_2]\}\text{ClO}_4$, $\{\text{Co}[\text{t-Bu-Salen}(\text{MeIm})_2]\}\text{ClO}_4$ show that these complexes are all coordinated with N,O of Salen plane, These complexes are according to octahedron configuration by axial symmetry mode coordinated with imidazole derivatives.

3. The molecular recognition of SalenZn complexes with imidazole and pyridine derivatives

By method of UV-vis spectrophotometric titration, the binding constants between host and guest molecules were confirmed in order as follow: imidazoles, $\text{K}(\text{Im}) > \text{K}(2\text{-MeIm}) > \text{K}(\text{SMIm}) > \text{K}(\text{EMIm})$, pyridines, $\text{K}(\text{Py}) > \text{K}(3\text{-Py}) > \text{K}(3,5\text{-Py}) > \text{K}(2,4\text{-Py}) > \text{K}(2,4,6\text{-Py})$. It seems that the electron and the volume of substituting groups of guest are affects factors of those binding constants. The relationship between the rotate angle and the energy of host-guest system were decided by molecular mechanics. The minimal energy conformations were obtained. The effect of system by stabilital energy was discussed. The affect factors of binding ability of host-guest system were obtained by quantum chemistry, which was well consistent with the experimental results. For the first time, the CD spectrum of the host-guest system was also investigated.

4. The chiral recognition of amino acid esters by SalenZn

The binding constants of host-guest system were measured. The effect of the steric configuration of guest molecules was discussed. The thermodynamic parameters and enthalpy-entropy compensation relationship were investigated. The enantioselectivity were calculated. The relationship between selectivity and temperature has been discussed, which showed that the

selectivity would increase when the temperature decreases and it is expected to be useful to the application of chiral recognition.

5. The theoretic study of the chiral recognition of amino acid esters system

Molecular mechanics was introduced into the field of molecular recognition of chiral SalenZn for the first time. The minimal energy conformations of host-guest system were obtained with Tripos force field. The difference of the energy of L and D-amino acid esters system was mostly attributed to the difference of electrostatic energy.

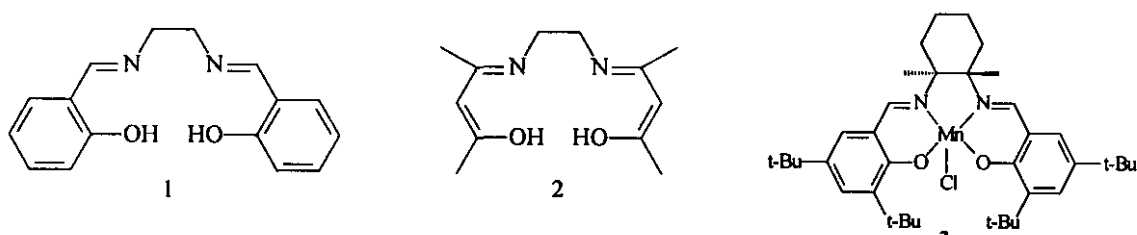
The molecular recognition of amino acid esters by SalenZn was calculated by quantum chemistry. The binding ability of host-guest and its effect factors were theoretical studied. The effect of the energy of HOMO, atom charge and Mulliken population were mostly discussed in this thesis. The research proved is consistent with the experiment results. The research shows that molecular mechanics and quantum chemistry can describe chiral recognition in detail, and is another new tool in the field of chiral recognition.

Keywords: Novel Schiff base, Chiral salen complexes, Crystal structure, CD spectrum, Molecular recognition, Quantum chemistry, and Molecular mechanics

第一章 前言

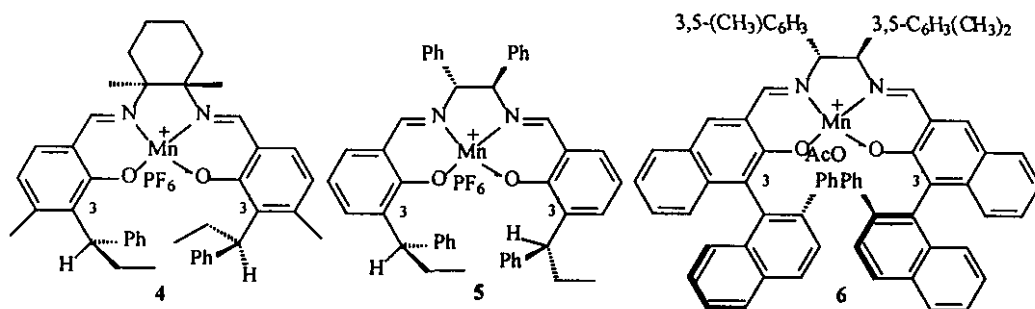
引言

Salen 是 N, N' -bis-(saliylaldehyde)ethylenediamine 化合物的缩写, Salen 化合物是在四齿配体席夫碱(Shif base)1 的基础上发展起来的。Combes^[1]在 1889 年研究二酮和二胺作用时发现并制备了第一个 Salen 类化合物 2 及其 Cu 配合物, 随后各种 Salen 衍生物及其金属配合物逐渐被合成和表征, 并且这些配合物作为催化剂的价值也逐渐被人们所揭示。而更多的金属 Salen 配合物则是在近二十年才得到广泛的研究和应用^[2-8]。

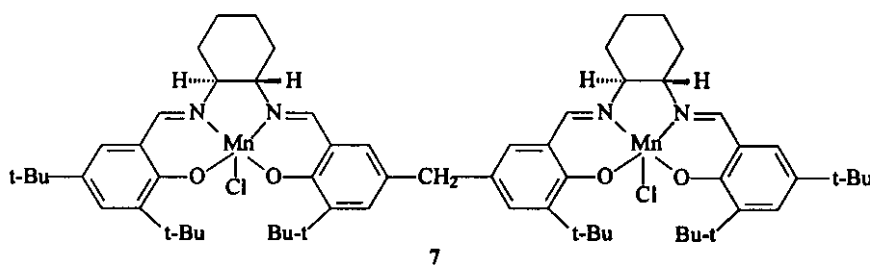


§ 1.1 Salen-金属配合物的研究进展

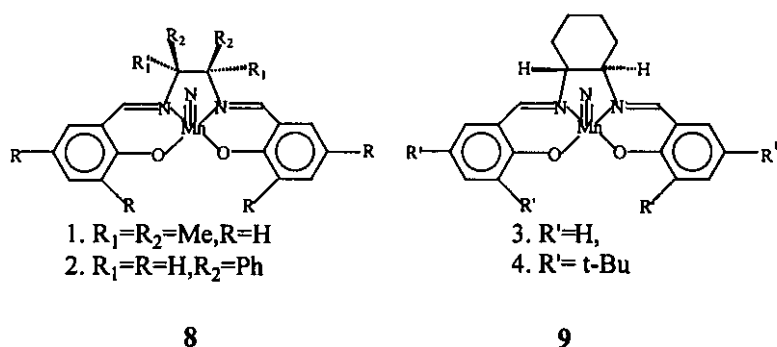
90 年代初, Jacobsen^[9]和 Katsuki^[10]分别先后制备了手性 Salen 金属配合物并将它们应用于非官能团烯烃的环氧化取得了巨大的成功。Jacobsen 合成的手性 Salen-Mn 配合物 3 是目前用于非官能团烯烃环氧化最好的催化剂(>97% yield, 98%e.e)^[11], 与 Jacobsen 型 Salen 配合物不同, Katsuki 在 Salen 配体的 C3 和 C3' 位置分别引入了体积庞大的手性基团, 制备了另一类手性 Salen 配合物催化剂 4 和 5,6 用于烯烃的环氧化^[13]



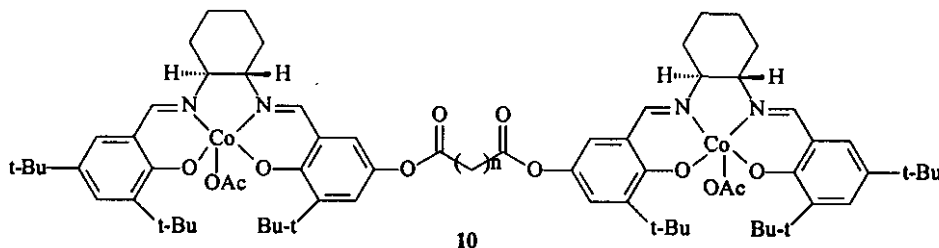
由于 Salen 类配合物的研究不断进展, 近年又有亚甲基桥连的二聚体 7 被开发和应用^[14-16]。



Ho Chi-Ming^[17]又对 J.Du.Bios^[18-20]的配合物进行了改进, Salen (Mn=N) 8, 9 的手性部分的乙基二胺替换为环己二胺, 这是比较典型的不对称氮杂环丙烷化反应催化剂。



Jacobsen 小组^[21]发现脂肪链连接的二倍体 Salen-Co (III) 10 用于催化对映选择性的去对称化环化反应时, 能够大大提高反应的转化率和选择性。2000 年 Jacobsen^[22]又报道了类似于 10 的二聚体和三聚体 Salen-Cr (L=Cl, N₃) 配合物, 用于不对称开环反应, 取得了很好的催化效果。



总之, Salen 类金属 Schiff base 配合物在近二十年的开发中得到了长足的发展^[23-42]和应用, 它在不对称催化方面显示了很好的应用前景, 如不对称环氧化^[43-65], 不对称氮杂环丙烷化^[66-73], 不对称环丙烷化^[74], 环氧化开环^[75-77], 外消旋化合物的水解动力学拆分^[78-84]等方面有广泛的应用。

§ 1.2 Salen 金属配合物分子识别研究进展

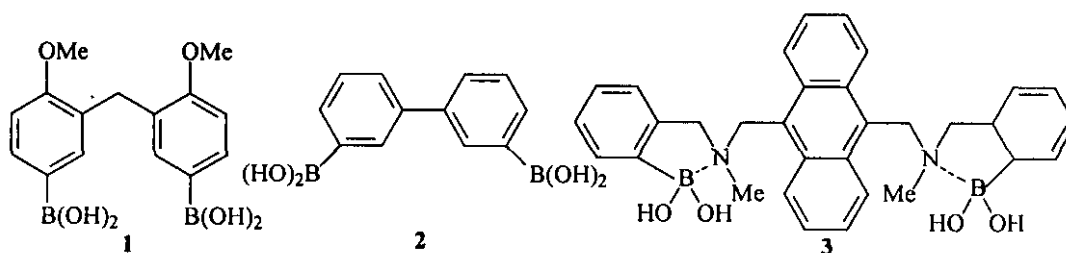
分子识别(Molecular recognition) 是超分子化学的核心概念, 所谓分子识别就是主体(或受体)对客体(或底物)选择性结合并产生某种特定功能的过程。分子识别是生命现象中的一个重要特征, 本质上是生物分子之间的一种特殊的、专一的相互作用的结果。人们最早对分子识别的认识是锁匙假说^[85] (lock-key hypothesis), “一把钥匙开一把锁”形象地表明了药物-受体相互作用的专一性。但实际上, 药物分子和受体分子都不是像锁和钥匙那样的刚性结构, 两者都是柔性结构。因此, 其识别过程不会像锁和钥匙的关系那样简单。1958年, Koshland 提出了分子识别过程中的诱导契合假说 (induced-fit hypothesis), 指出了当底物与受体接近时, 受体受底物的诱导发生构象变化, 使两者在有利的结合状态下互补契合, 发生相互作用。这种互补性不仅包括空间结构上的互补, 而且还包括了电学性质的互补。分子识别成为研究的热门主题及其真正的意义是在 Lehn 和 Cram 发展起来的主-客体化学 (Host-guest Chemistry)、超分子化学 (Supramolecular chemistry) 以后。

主-客体相互作用和识别必须满足如下的条件^[86]: 主体空间的大小和形状要与客体分子相吻合; 主体内腔表面的基团与客体表面的基团之间存在着互补关系, 即通过氢键、正负离子之间的静电引力、芳香基团中离域键间的 π 电子重叠作用、疏水作用等弱的分子间相互作用力来维系和稳定主-客体间缔合的状态。如果同时存在两个结构相似的底物分子, 则它们将互相竞争与主体的缔合。这种作用是酶的抑制作用、药物分子的专一性作用的基础^[87-90]。

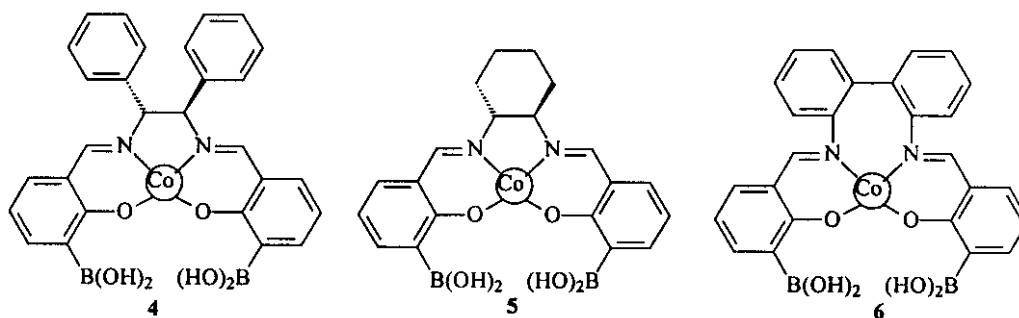
§ 1.2.1 对糖类的分子识别

近年来, 采用合成的主体对中性或离子型客体进行分子识别引起了化学家的兴趣。由于受到合成主体在溶剂中的氢键作用, 并且识别的客体在含水介质中的溶解性很小等原因, 因此对糖类的识别方面成功的例子不多^[91-94]。最近 Shinkai^[95] 从苯酚出发合成了 3, 3' 位双硼酸取代的手性 Salen-Co (III), 并把它们用于单糖的识别中。Shinkai^[96-98] 指出, Salen 金属配合物能够在分子设计中用于构建与手性识别相关的糖敏感体系的新型骨架, 有以下几个方面的优势: (i) 许多手性骨架都可从工业上易得的手性二胺制备得到; (ii) 糖敏感剂在可见区域可以有吸收;

(iii) 两个硼酸的间距可变得更短一些, 这样有些糖就能与下列的化合物 1-3 相连接形成不同结构; (iv) 受中心金属的配位几何构型的影响可很好的调节硼酸的间距; (v) 中心金属的催化反应可由所连接的糖类来控制。基于以上的想法, Shinkai^[95]设计合成了化合物 4, 5。研究结果表明, 手性 Salen-Co 4 对甘露糖 (D/L=1.6), 塔罗糖 (D/L=2.1), 以及半乳糖 (D/L=1.5) 都有较好的识别作用, 手性 Salen-Co 5 对半乳糖 (D/L=1.5), 木糖 (D/L=1.7), 阿洛糖 (D/L=1.6) 也有较好的识别作用。



随后, Shinkai^[99]又设计合成了前手性 (Prochiral) 的 Salen-Co (II) 配合物 6 对单糖的识别, 结果显示, 与配合物 4, 5 相比, 单糖与配合物 6 连接后, 两个硼酸基团距离拉近, 对塔罗糖显示非常高的选择性 (平衡常数 $K=1.0 \times 10^4$), 这是由于所有羟基在吡喃环上重排的结果。这些结果表明配合物 6 在可见波长范围内和预测 4, 5 的对映体 D/L 选择性方面是非常有用的糖手性敏感剂。以上实验说明手性 Salen 配体骨架用于设计含双硼酸结构的单糖识别方面是有效的。



§ 1.2.2 对 DNA 的分子识别

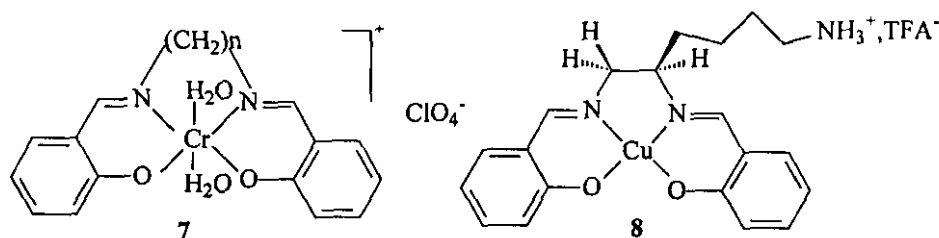
过渡金属配合物与核酸 (DNA, RNA) 相互作用是近来比较活跃的一个研究领域, 它关系到新型生物化学手段的发展和新型药物的设计^[100-103]。各种金属配合物阳离子与 DNA 键联, 决定小分子键联到 DNA 的亲核性和选择性因素在新型

特征和治疗试剂的合理设计中是很重要的^[104-105]。金属配合物键联到 DNA 是通过几种作用实现的：碱基对之间与相关的芳香杂环基团 π -堆积作用；键联到 DNA 螺旋的沟槽上的氢键；Val der waals 作用。如使用过渡金属或镧系元素将核酸的糖磷酸盐骨架氧化或水解^[106-107]；用有氧化-还原性质的金属离子氧化标记的碱基^[108]；过渡金属键联到 DNA 最典型的方式是直接生成金属-碱键，或是非共价相互作用；过渡金属的有机配体与 DNA 碱基对的沟槽 π -堆积作用，氢键作用^[109]等，都属于以上的几种作用之一。

Vijyalakshmi^[110]小组报道的利用金属铬 Schiff base 配合物 7 与 DNA 键联，测定了小牛胸腺 DNA-[Cr(salpm)(H₂O)₂]键联常数的大小，以及有十个碱基对键联到配合物上；金属铬的配合物在质粒 DNA 中出现单股断裂。实验结果表明：Cr(III)配合物通过 non-intercalative 模型键联到 DNA，对 Cr(III)配合物是大沟槽键联。

Gravert^[111]合成了 26 个不同取代基的[SalenMn]⁺的衍生物，化合物在末端氧化剂存在下，使用 DNA 的亲亲和分裂方法，考察了 DNA 键联/分裂的特性。活化的[SalenMn]⁺配合物导致 DNA 分子从含有多个相邻的 A:T 碱基对的小沟槽分裂。对于芳香取代基衍生物，DNA 分裂与键联的效率与取代基的特点和附着的位置有关，A:T 碱基对标记位置分离方式随着取代基的位置而变化，与取代基的性质没有关系。这些结果表明了取代基是通过立体和电子效应的改变而改变识别的特性。

Routier^[112]报道合成了 Salen-Cu 配合物 8，配合物与 DNA 键联，在质粒断裂检测中发现，在有还原剂存在时，该配合物能够诱导 DNA 单股断裂。结果指出：Salen-Cu 配合物进入 DNA 的双螺旋结构的一个沟槽导致单股断裂的发生。



此外，Salen-金属配合物与 DNA 的分子识别还有一些报道，如水溶性的 Salen-Ni^[113-114]，以及 Salen-Fe (或 Co)^[115-116] 均能与 DNA 作用，并得到了良好

的效果。

§ 1.2.3 分子印记 (Molecular imprinting)

分子印记(Molecular imprinting)在拆分酶模拟、D, L-氨基酸酯的选择性水解、类固醇的区域选择性还原等领域表现明显的优势, Fujii^[117-118]使用化合物 Salen-Cr 作为模板聚合形成聚合物 Salen-Cr, 然后使同样的氨基酸分离, 结果这个 N-苯基-D-缬氨酸共聚物表现出几乎 100%的立体选择性, 说明此模型的有高度的光学拆分能力。

综上所述, 合成及研究能够模拟生物体系的酶、抗体等一直是化学和生物化学领域的研究热点, 也是分子识别研究领域的一个重要部分, 相信有更多的 Salen 金属配合物被合成及用于分子识别研究, 以及有更多的小分子化合物被开发用于作为 Salen 金属配合物的识别客体。

§ 1.3 理论化学

随着计算机和计算方法的不断发展, 理论化学计算方法及其应用有了很大的发展, 并且在化学和生物学领域的应用也越来越广泛, 从而推动了这些学科的发展, 本论文将理论化学作为工具, 在实验化学的基础上, 解释实验事实, 分析和预测实验结果。理论化学分为量子化学, 分子力学, 分子动力学等三种。

§ 1.3.1 量子化学计算方法简介

量子化学计算方法是根据量子力学原理, 分子的所有性质均可通过解薛定谔方程来获得:

$$H\psi = E\psi$$

其中 H 为哈密顿算符, ψ 为波函数, E 为体系的能量或本征值。到目前为止, 只求得氢分子离子薛定谔方程的精确解析结果, 其它分子体系只能以数值方法求其近似解, 于是产生了各种不同的量子化学计算方法。

- (1) 量子化学从头计算 (ab initio) 方法: ab initio 方法是在非相对论近似, 核冻结近似 (波恩-奥本海默近似) 和轨道近似 (单电子近似) 的基础上, 将分子轨道表示成原子轨道的线形组合 (AOLCMO), 用自洽场法解 Hartree-

Forck-Roothaan(HFR)方程, 得到体系的波函数, 再计算体系的各种性质。

(2) 半经验量子化学计算方法: 半经验量子化学计算方法的原理与 *ab initio* 方法相同, 只是在求解 HFR 方程时, 忽略一些双电子积分, 在一些积分值的选择上使用实验值拟合的参数, 在计算时只计算价电子, 将内层电子加入到有效势能中去。最近发展了的一些半经验量子化学计算方法, 如 MNDO, AM1 和 PM3 等, 由于参数与实验值拟合的较好, 其计算结果可以和小基组 *ab initio* 方法相比。另外还有密度泛函理论 (Density-functional theory, DFT) 等方法。

量子化学是药物化学, 有机化学研究中的有力工具, 它探讨分子或原子内的电子运动, 可计算出药物分子的总能量, 能级, 构象, 电荷分布, 分子静电势及其它参数。原则上用量子化学方法计算的结果可以从本质上解释配体与主体之间的相互作用。

§ 1.3.2 分子力学方法

分子力学 (Molecular Mechanics) 原理首先在于考虑分子的经典力学模型, 构造力场 (Force field), 把分子处理为一套经典力学势能函数支配的原子排列。即该势能是原子坐标的函数, 因而可以通过分子力学计算和能量最低化操作, 对化合物的空间结构或构象加以确定。

分子力学方法是对分子体系进行能量优化的方法中最简便的一种方法, 在生物学领域中, 应用该方法研究大分子的构象, 药物结构与生物活性的关系, 客体与主体的相互作用, 以呈方兴未艾之势。

但在应用分子力学时, 有一点需要注意的是不同的力场采用的模型不同, 或者是势能表达式不同, 因而它们适用于不同的体系。通常只有总能量对于构象计算有意义, 因此, 在引用力场时, 要注意立场的完整性, 不能将不同力场的单个部分混合使用。分子力学计算的能量不是分子的绝对能量值, 所以不能用来比较不同分子之间的差异, 但可以用来比较同一分子不同构象之间的能量的高低。

分子力学的最大优点是计算速度快, 其缺点是在构象优化时一般只能达到势能面上最近的能量低点 (局部最低点), 从现在分子力学的广泛应用范围和处理实际问题的快速方面看, 仍不失为一种实用的构象分析方法。

§ 1.3.3 分子动力学

分子动力学是根据分子的势能函数得到作用在每个原子上的力，利用牛顿第二定律求解运动方程，得到原子势能的轨迹，从而达到构象搜索的目的。它的优势是它可以跨过较大的能垒，温度越高，跨越的能量越高，因此可以通过升温搜索很大的空间构型，尽可能的找到最低能量构象。

§ 1.3.4 构象分析方法

分子构象之间的转化是通过分子内运动（键长伸缩，键角弯曲，二面角旋转）实现的，这些转换可视为分子在多维势能面上的运动。优势构象对应于势能面的极小点，势能面上的最小点对应的构象称之为最低能量构象，构象搜索实际上是确定优势构象，也就是寻找势能面上的极小点，对于旋转单键较多的柔性分子，它的势能面的极小点会非常多，所有构象搜索的方法所面对的一个主要问题是如何以最优方式找到这些极小点，进而找到全局最小点，即最低能量构象。构象分析的方法有多种：系统搜索方法，随机搜索方法和模拟退火方法等。

§ 1.4 本论文选题依据及目的意义

金属 Schiff base 配合物的研究由来已久，多年来不断有新的类型配体被开发和应用，这是因为其在催化、模拟生物酶及抗体方面的独特魅力吸引了许多的研究者。而手性 Schiff base（一般称为 Salen）配体及其配合物则是近十几年发展起来应用范围比较广的化合物。其主要应用在不对称催化和分子识别两个方面，我们知道，手性化合物的分子识别和不对称催化是当今化学领域的两大前沿课题。Salen 金属配合物在不对称催化领域的开发和研究日益广泛，卓有成效。但在手性分子识别方面的研究却只是刚刚起步，所见报道并不多，在报道的文献中大多数都是对糖类和核酸的分子识别。

Salen 金属配合物作为不对称催化反应的催化剂，具有结构多样，与多种金属配位、合成简单、原料易得、适用范围广、易于回收可反复利用等优点。而且在催化反应中另一个因素也是不容忽视的，即金属离子在催化反应中的轴向配位作用。比如，在不对称环氧化，环氧化物的不对称开环，消旋化合物的水解动力学拆分等反应中作为催化剂时，多数需要以离子或配体小分子作为轴配因素，来提高反应的产率和对映体选择性^[23-46,74-84]。进而我们得到启发，金属 Salen 配合物

的中心金属离子可以与一些客体小分子发生轴向的弱相互作用-即分子识别。

另外, Salen 配合物作为新型手性识别的主体骨架, 其有比较明显的优点: 结构中的手性部位可以从工业商品中的二胺得到; 在与一些客体配位后, 可以用多种检测手段 (UV-vis, CD, 荧光光谱) 在可见或紫外区检测到; Salen 主体骨架的空间和立体构型的大小可以控制; 通过中心金属的几何构型可以调节识别位点之间的距离。总之, Salen 金属配合物作为手性识别的主体骨架, 给分子识别领域增添新的力量。

因此, 我们设计合成了新型的手性单核和双核 Salen 配合物; 并合成了若干种具有轴向配位结构的手性 Salen 配合物, 对其进行了单晶结构解析、性质研究; 选择了其中的一种, 作为手性识别的主体, 对咪唑, 吡啶, 氨基酸酯类手性, 非手性客体小分子进行识别作用。通过量子化学计算和分子力学优化, 对手性和非手性客体的识别进行较高层次的研究课题- 主-客体化学的研究。

综上所述, 本课题设计合成了若干种 Salen 类新型配合物, 并以此为主体分子模型, 对不同的有机和生物小分子进行分子识别及理论研究, 对于寻求可以和生物小分子结合的主体化合物, 对于模拟生物酶、抗体, 对于新型药物的研制, 新型生物化学手段的开发等方面都具有潜在的应用价值。

论文创新:

和国内外的相应研究相比:

1. 合成了近二十种新型的手性和非手性的 Salen (Schiff base) 类单核和双核配合物。该类配合物的开发为研究以后的主客体化学, 催化反应, 以及生物酶模拟方面奠定了有力的基础。
2. 合成了 8 种未见报道的 SalenCo 轴配物, 并解析了其中的两个单晶及另外一个曾报道过的配合物单晶的结构。轴配分子为咪唑, 2-甲基咪唑, 1-甲基咪唑, 配体为 Salen、MeO-Salen、t-Bu-Salen 手性配体, 轴向配位的 SalenCo 配合物是很好的生物携氧剂, 抗菌剂, 电化学催化的催化剂。
3. 以 SalenZn 为识别的主体, 对咪唑类 (咪唑, 2-甲基咪唑, 2-乙基-4 甲基咪唑, 2-巯基-1-甲基咪唑), 吡啶类 (吡啶, 3-甲基吡啶, 2, 4-二甲基吡啶, 3, 5-

二甲基吡啶, 2, 4, 6-三甲基吡啶) 及氨基酸酯类 (L 与 D 型的亮氨酸甲酯, 缬氨酸甲酯, 丙氨酸甲酯, 丝氨酸甲酯, 苏氨酸甲酯, 酪氨酸甲酯) 客体小分子首次进行分子识别的研究。讨论了主、客体结构对配位平衡稳定性的影响。

4. 首次将量子化学和分子动力学相结合的方法, 运用到 SalenZn 为主体的手性分子识别体系中, 并讨论了分子构象优化及最低能量构象, 从分子轨道能量、净电荷、Mulliken 布居等角度研究了分子识别行为。对实验事实给予了很好的解释。

参考文献:

1. Combes, A.; *C.R. Acad. Fr.*, **1889**, 108, 1252
2. Sheldon R.A and Kochi, J.K.; in *Matal Catalysed Oxidations of Organic Compounds*. Academic Press, New York, **1981**
3. Bennan, Y.L.; and Hanessian, S.; *Chem. Rev.*, **1997**, 3161
4. Yamada Shoichiro, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190-192, 537-555
5. Li An Hu and Dai Li-xin, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2341-2372
6. 林国强, 王志民, *Chemistry*, **1996**, 54, 105-116 (The Chinese Chem. Soc. Taipei)
7. 李安虎, 戴立信, *Chemistry*, **1996**, 54, 157-168 (The Chinese Chem. Soc. Taipei)
8. Fache, F.; Schulz, E.; Tommasino, M. L.; *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 2159-2231
9. Zhang, W.; leoback, J. L.; Jacobsen, E. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2801
10. Irie, R.; Noda, K.; Ito, Y.; Katsuki, T.; *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31:7345
11. Lee, N.H.; Muci, A. R.; Jacobsen, E. N.; *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32:5055
13. Ito, Yoshino. N.; Katsuki, Tsutomu, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1999**, 72, 603
14. Janssen, K.B. M.; Laquiere, I.; Dehaen, W.; et al. *Tetrahedron Asymmetry*, **1997**, 8, 3481
15. Kureshy, R.I., Khan, N. H.; Abdi. S.H.R.; et al. *Tetrahedron Asymmetry*, **2001**, 12, 433
16. Kureshy, R.I.; Khan, N. H.; Abdi. S.H.R.; et al. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 2915
17. Ho Chi- Ming, Lau Tai-Chu, Kwong Hoi-Lun, et al *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1999**: 2411
18. Bois J Du, Hong Jason, Carreira Eric M, et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**: 915
19. Jepsen A S, Roberson M, Hazell P G, et al *Chem Commum*, **1998**: 1599
20. Christopher J. Chang, William B Connick, et al *Inog.Chem*, **1998**, **37**: 3107
21. Konsler, R.G.; Karl, Jörn and Jacobsen, E.N.; *J.Am.Chem.Soc.* **1998**, 120, 10780
22. Jacobsen, E.N.; *Acc. Chem. Res.*; **2000**, 33, 421
23. Canli, L.; Sherrington, D.C.; *Chem. Soc. Rev.*; **1999**, 28, 85
24. Leung, W. H.; Chan E. Y.Y.; Chow, E.K.F.; et al *J.Chem.Soc. Dalton, Trans*, **1996**, 1229
25. Hosoya, N.; Irie, R.; Katsuki, T.; *Synlett.* **1993**, 261
26. Katsuki Tsumoto, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 140, 189
27. Katsuki Tsumoto, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, 53, 940
28. Fujita, M.; Ogura, K.; *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 148, 249
29. Fujita, M. *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 24, 417
30. Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J.; *Chem. Rev.*; **2000**, 100, 853
31. Brandt, P.; Sodergren, M.J.; Andersson, P.G.; et al, *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, 122, 8013
32. Shiren, K.; Ogo, S.; Fujinami, S.; et al, *J.Am.Chem. Soc.* **2000**, 122, 254
34. Gomes, L.; Pereira, E.; Castro, B.D.; *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1373
35. Bag, B.; Mondal, N.; Rosair, G.; *Chem. Commum.* **2000**, 1729
36. Bhadhade, M.M and Srinivas, D.; *Polyhedron*, **1998**, 17, 2699
37. Stinzino-Eveland R.A.; Nguyen, S.T.; *Inorg.Chem.* **2000**, 39, 2452
38. Bunn, A.G.; Ni, Y.P.; Wei, M. L.; *Inorg.Chem.*; **2000**, 39, 5576
39. Yao, X. Q.; Qiu, M.; Lu, W. R.; *Tetrahedron: Asymmetry.* **2001**, 12, 197
40. Sigma, M.S.; Jacobsen, E.N.; *J. Am.Chem. Soc.* **1998**, 120, 5315
41. Singer, A.L.; Atwood, D.A.; *Inorg.Chem. Chim. Acta.* **1998**, 277, 157

42. Atwood, D.A and Harvey, M.J.; *Chem. Rev.* **2001**, 101, 37
43. Fukada T. and katsuki T. , *Synlett*, **1995**, 825
44. Deng, L; Jacobsen, E. N; *J. Org. Chem*, **1992**, 57:4320
45. Chang, S; Lee, N. H; Jacobsen, E. N; *J. Org. Chem*, **1993**, 58:6939
46. Chang, S; Galvin, J. M; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc*, **1994**, 116.6937
47. Brandes, B. D; Galvin, J. M; Jacobsen, E. N; *J. Org. Chem*, **1994**, 59.4378
48. Palucki, M; Pospisil, D. J; Zhang, W. Jacobsen, E. N; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116.9333
49. Brandes, B. D; Jacobsen, E. N; *Tetrahedron Lett*, **1995**, 36.5123
50. Haikarainen, A.; Sipila, J.; Pietikainen, P.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 991
51. Stefan Peukert and Jacobsen, E. N. *Organic Letters*, **1999**, Vol.1, No. 8, 1245-1248
52. Samsel, E.G.; Srinivasan, K.; Kochi, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 7606
53. Srinivasan, K.; Michaud, P.; Kochi, J.K.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1986**, 108, 2309
54. Yamada, T.; Imagawa, K.; Nagata, T.; et al, *Chem. Lett*, **1992**, 2231
55. Pietikainen, P.; *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35,941.
56. Irie, R.; Hosoya, N.; Katsuki, T.; *Synlett.* **1994**, 55
57. Zhang, W.; Jacobsen, E.N.; *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2296
58. Irie, R.; Noda, K.; Ito, Y.; et al *Tetrahedron Asymmetry*, **1991**, 2, 481,.
59. Irie, R.; Ito, Y.; Katsuki, T.; *Synlett.* **1991**, 265
60. Lee, N.H.; Jacobsen, E.N. *Tetrahedron Lett*, **1991**, 32, 6533
61. Plucki, M.; McCormick, G.J.; Jacobsen, E.N. *Tetrahedron. Lett*, **1995**, 35, 5457
62. 王歆燕, 石鸿昌, 徐寿颐, *有机化学*, **2001**, 12, 1102
63. Canali, L.; Corwan, E.; Deleuze, H.; et al, *J. Chem. Soc. perkin Trans. 1*, **2000**, 2055
64. Reger, T. S and Janda, K. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6929
65. Fraile, J.M.; García, J.I.; Massam, J et al *J. Mol. Catal. A: chem.* **1998**, 136, 45
66. Angelino, M. D.; Laibinis, P. E.; *J. Polym Sci.; A: Polym.*; **1997**. 37. 3888
67. Kenneth J O'connor, Jshiw J W, Cynthia J B. *Tetrahedron Lett.* **1992**, **33**: 1001
68. Minakata S, Ando T, Nishimura M, et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, **37** (24): 3392
69. Nishimura M, Minakata S, Thongchant S, et al *Tetrahedron Lett*, **2000**, **41**: 7089
70. Chang S, Lee N H, Jacobsen E N, *J. Org. Chem*, **1993**, **58** : 6939
71. Nishikori H, Katsuki T, *Tetrahedron Lett*, **1996**, **37**: 9245
72. Dong-J. C.; Sang-J. J.; Hong-S. K.; et al *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, 10 : 3833
73. Dong-Jie Cho, Sang-Jin Jeon, Hong-Seok Kim. et al *Synlett*, **1998**: 617
74. Liewellyn D B, Adamson Dan, Amdtsen B A. *Org. Lett*, **2000**, **2**: 4165
75. Fukuda, T.; Katsuki, T.; *Tetrahedron.*, **1997**, 53, 7201
76. Brandes, B.D and Jacobsen, E.N.; *Tetrahedron: Asymmetry*, **1997**, 8, 3927
77. Wu, M. H.; Jacobsen, E.N.; *Tetrahedron. Lett.*; **1997**, 38, 1693
78. Schaus, S.E.; Larrow, J.F.; Jacobsen, E.N.; *J. Org. Chem.*; **1997**, 62, 4197
79. Nakajima, K.; Takiyama, H.; Katsu, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 2620
80. Tokungana, M.; Larrow, J.F.; kakiuchi, F.; Jacobsen, E.N.; *Science*, **1997**, 227, 936
81. Schaus, S.E.; branalt, J.; Jacobsen, E.N.; *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4876
82. Hinterding, Jacobsen, E.N.; *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2164
83. 李连生, 吴毓林, *有机化学*, **2000**, 20, 689

84. Annis, D.A.; Jacobsen, E.N.; *J.Am.Chem. Soc.* **1999**, 121, 4147
85. Fischer, E.; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1894**, 27, 2985
86. 古炼权, 许家喜, 段玉峰, *生物化学*, 高等教育出版社, **2000**
87. Mader M.M, Bartlett P.A, *Chem.Rev.* **1997**,97,1281.
88. Usman N, Ogilvie K.K , Jiang M.Y, cedergren, R. J, *J.Am.Chem. Soc.*, **1987**, 107,7845
89. Chow C.S, bogdan F.M, *Chem.Rev.* **1997**, 97,1489
90. Martin Y.C, *Methods enzymol*, **1991**,203,587
91. Rebek, Jr.J.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 245
92. Inouye, M.; Takahashi, K.; Nakazumi, H. *J.Am. Chem.Soc.* **1999**, 121, 341
93. Mazik, M.; Bandmann, H.; Sicking, W.. *Angew. Chem.Int.Ed.Engl.* **2000**,39,551
94. Davis, A.P.; WareHam, R.S. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1998**, 37,2270
95. Mizuno, T.; Takiuchi, M.; Shinkai, S. *Tetrahedron* **1999**, 55, 9455
96. James,T.D.; Sandanayake, K.R.A.S.; Shinkai, S. *Nature*, **1995**, 374, 345
97. Takeuchi, M.; Yoda, S.; Imada. T.; Shinkai,S. *Tetrahedron*, **1997**, 53, 8335
98. Ori, A.; Shinkai,S. *J. Chem.Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1771
99. Mizuno,T.; Yamamoto, M.; Takeuchi, M.; Shinkai,S. *Tetrahedron*. **2001**, 56, 6193
100. Chemical Society of Japan, "Biological Activity of Trace Metal," Gakkai Syuppan Center, Tokyo . **1995**, No.27
101. Sigman, D.S.; Mazumder, A.; Perrin, D.M. *Chem.Rev.* **1993**, 93, 2295
102. Takahala, P.M.; Rosenzweig, A.C.; Frederick, C.A.; et al, *Nature* **1995**, 337, 649
103. Tanaka, T.; Tsurutani, Keiko.; Komatsu, A.; et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 615
104. Pyle, A.M.; Barton, J.K.; *Prog.Inorg.Chem.* **1990**,38,413
105. Turro, N.J.; Barton, J.K.; Tomalia, D.A.; *Acc.Chem.Res.* **1991**, 24, 332
106. Pogozelski, W.K.; Tullius, T.D.; *Chem.Rev.*; **1998**, 98, 1089
107. Trawick, B.N.; Daniher, A.T.; Bashkin, J.K.; *Chem. Rev.*; **1998**, 98, 939
108. Burrows,C.J.; Muller, J.G, *Chem Rev.* **1998**, 98, 1109
109. Sigel, A.; Sigel, H.(Eds.), *Metal Ions in Biological Systems*, **1996**, Vol. 33, Dekker, New York
110. Vijyalakshmi.R.; Kanthimathi,V.; Subramanian, V, *Biochem. Biophy. Acta.* **2000**, 1475, 157
111. Gravert, D.J.; Griffin, J.H, *Inorg.Chem.* **1996**, 35, 4837
112. Rotier, S.; Bernier, J.L.; Waring , M.J, et al. *J.Org.Chem.* **1996**, 61, 2326, 2331
113. Mulliez, E.; Fontecave, M, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185-186, 775
114. Zhou, X.; Shearer, J.; Rokita, S.E.; *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, 122, 9040
115. Routier, S.; Joanny, V.; Zapparucha, A. Et al. *J.Chem.Soc. Perkin Trans. 2*, **1998**, 863
116. Sato,K.; Chikira, M.; Fujii, Y. Et al, *J.Chem.Soc. Chem.Commun.* **1994**, 625
117. Fujii, Y.; Kikuchi, K.; Matsu, K. Et al, *Chem. Lett.*; **1985**,1487
118. Fujii, Y.; Kikuchi, K.; Ota, K.; *J.Chem.Soc, Chem. Commun*, **1985**, 415

第二章 合成与表征

引言

Salen 金属配合物在不对称催化、模拟生物大分子、分子识别、以及生物电化学方面有广泛的应用。本论文设计并合成了以下几种 Salen 金属配合物(图 2.2.1-2.1.2, 2.3.1-2.3.2)。手性单、双核 Salen 配体及其金属配合物, 非手性双核 Schiff base 配合物, 并进行了表征和性质测试。

§ 2.1 仪器、试剂及处理

§ 2.1.1 仪器

Beckman DU-8B 紫外-可见光谱分光光度计; Mercury Vx300 核磁共振仪 (300MHz), TMS (四甲基硅烷) 作为内标; JASCO-715 型圆二色光谱仪; Bio-Rad 135 傅立叶变换红外光谱仪 ($4000-400\text{cm}^{-1}$), KBr 压片; C、H、O 元素分析在 Perkin-Elmer 240 元素分析仪上进行; EPR 采用 BeukerEMX100 顺磁共振仪, 室温固体粉末测定, X 波段; Raman 光谱采用 Bruker RTS100/S 型 FT-Ramam 光谱仪 (3500-100nm), 测定电压为 50Mv。量子化学计算采用 Gaussian94 软件, 在 PentiumIII450 微机上完成; 质谱采用 VGZAB-HS 质谱仪, 采用快原子轰击 (FAB) 测定。

§ 2.1.2 试剂

表 2.1 试剂目录

中文名称	英文名称	分子式或符号	规格	产地
哌啶	Piperdine	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$	AR	天津
六次甲基四胺	Hexamethyleneteramine	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	AR	北京
L-(+)-酒石酸	L-(+)-Tartaric acid	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	AR	上海
甲苯	Toluene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	AR	天津
原甲酸三乙酯	Triethylorthoformate		AR	北京
邻苯二胺	O-Pheylenediamine	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	AR	北京
4-甲氧基水杨醛	4-Methoxy- Salicylaldehyde	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$	98%	Aldrich
吡啶	Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	AR	天津
3,5-二甲基吡啶	3,5-Di-Methyl-Pyridine	3,5-MePy	98%	Aldrich
2,4-二甲基吡啶	2,4-Di-Methyl-Pyridine	2,4-MePy	98%	Aldrich

1,2-环己二胺	1,2-Diaminocyclohexane	$C_6H_{10}(NH_2)_2$	90%	Acros
2,4-叔丁基苯酚	2,4-Di-tert-butylphenol	$C_{15}H_{22}O_2$	97%	Acros
高氯酸钠	Sodium perchlorate	$NaClO_4 \cdot H_2O$	CP	北京
乙酸	Acetic acid	CH_3COOH	AR	天津
浓硫酸	Sulphur acid	H_2SO_4	AR	天津
无水碳酸钾	Potassium carbonate anhydrous	K_2CO_3	AR	天津
醋酸钴	Cobaltous acetate	$Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$	AR	天津
醋酸镍	Nickel acetate	$Ni(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$	AR	天津
醋酸铜	Cupric acetate	$Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$	AR	上海
无水三氯化铁	Ferric chloride anhydrous	$FeCl_3$	AR	沈阳
3-甲基吡啶	3-Methyl- Pyridine	3-mePy	AR	Aldrich
咪唑	Imidazole	Im	AR	天津
2-甲基咪唑	2-Methyl-imidazole	2- CH_3 Im	AR	天津
2-乙基-4-甲基咪唑	2-Ethyl-4-methyl-imidazole	EMIm	AR	天津
2-巯基-1-甲基咪唑	2-S-1-Methyl- imidazole	SMIm		天津
L-丙氨酸	L-Alanine	L-Ala	BR	上海
D-丙氨酸甲酯盐酸盐	D-Alanine methyl ester hydrochloride	D-AlaOMe.HCl	98	Aldrich
L-苏氨酸	L-Threonine	L-Thr	98%	上海
D-苏氨酸	D- Threonine	D-Thr	98%	Acros
L-亮氨酸	L-Leucine	L-Leu	BR	上海
D-亮氨酸甲酯盐酸盐	D-Leucine methyl ester hydrochloride	D-LeuOMe.HCl	98%	Acros
L-缬氨酸	L-Valine	L-Val	98%	Acros
D-异亮氨酸	D-Isoleucine	D-Ile	BR	上海
L-酪氨酸甲酯盐酸盐	L-Tyrosine methyl ester hydrochloride	L-TyrOMe	98%	Acros
D-酪氨酸	D-Tyrosine	D-Tyr	BR	上海

本论文中的试剂处理均按照试剂处理手册进行^[1]

§ 2.2 手性 Salen 配合物的合成与表征

自手性 Salen 金属配合物用于非官能团的烯烃的环氧化反应以来^[2], 手性 Salen 配合物的研制和开发引起了人们的极大兴趣。在近十年间, 不断有新型手性 Salen 金属配合物被合成, 并把它们用于各种不对称催化反应时, 取得了很好的催化效果。如氮杂环丙烷化(aziridination)反应^[3], 环丙烷化(cyclopropanation)反应^[4], 环氧化物的水解动力学拆分和开环反应(hydrolytic kinetic resolution of terminal epoxides and ring opening)^[5], 杂 Diels-Alder (hetero-Diels-Alder)反应^[6]等。足以证明,

过渡金属配合物在不对称催化合成领域中有着广阔的应用前景。近年来，大环多核配合物在生物无机、功能材料、催化剂及其结构研究等领域占有重要的地位，尤其是有一个确定的手性空腔大环 Schiff Base 配合物。一方面，手性空腔可以作为分子的受体，对一些小分子化合物，如离子、氨基酸、DNA、糖类等客体进行分子识别和生物模拟^[7]，因此在超分子化学领域受到了研究者的青睐^[8]。另一个方面，在手性空腔中可以嵌进一个或多个过渡金属离子，得到具有催化活性的多个位点，被用于人工酶^[9]。

§ 2.2.1 合成路线

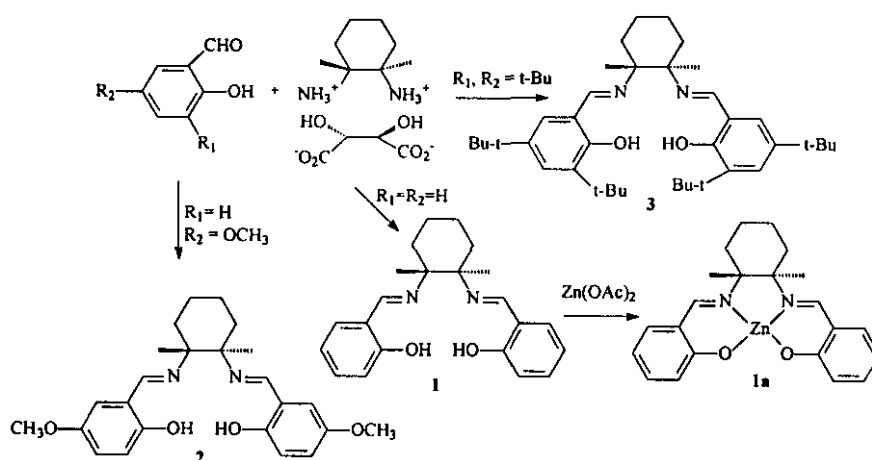


图 2.2.1 Salen 配体及配合物的合成路线

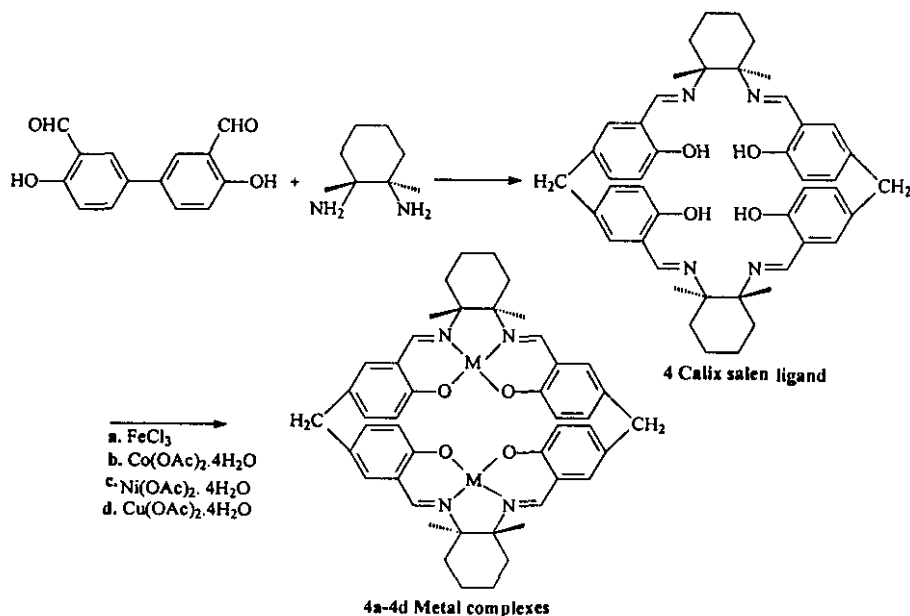


图 2.2.2 Calixsalen 配体及配合物的合成

§ 2.2.2 化合物的合成

(1). 外消旋 1,2-环己二胺的拆分^[10]:

将 150 克 L-(+)-酒石酸与 400ml 蒸馏水混合, 搅拌至完全溶解, 加入外消旋的 1,2-环己二胺混合物 (240ml) 后, 反应温度升高, 向溶液滴加乙酸 (100ml), 滴加的速度使反应温度刚好保持 90°C。白色沉淀物生成, 用力搅拌, 2 小时内冷却到室温, 用冰盐浴冷却到 5 °C 以下保持两个小时, 抽滤, 蒸馏水 (100ml) 和甲醇 (5x100ml) 洗, 蒸馏水重结晶(90°C), 析出白色晶体, 得到(R,R)-1,2-环己二胺-(+)-酒石酸盐。[α]=12.2; mp:272-3°C. (lit^[10], 273°C)

(2) 3,5-二叔丁基-2-羟基苯甲醛的合成^[11]:

2,4-二叔丁基苯酚 (20g, 0.097mol,), 六次甲基四胺 (27.2g, 0.194mol) 和 48ml 醋酸混合, 搅拌, 在 60 分钟内把溶液温度加热到 130 °C 并保持 2 小时, 然后冷却到 75 °C, 加入 33%的 H₂SO₄ 水溶液 25.2ml, 加热混合物使之回流 (105-110°C) 60 分钟。停止加热, 冷却到 75 °C 后, 把混合物转移到一个预热的分液漏斗, 转移上层暗红色的有机层, 冷却到 50 °C 并加入 16ml 甲醇, 继续冷却到 5 °C, 粗产品结晶, 收集。甲醇重结晶得淡黄色的产品, 称重 6g, 产率 26.3%, m.p.56-57.5 °C (lit.^[11]58-60 °C)

(3) Salen 配体 1 的合成^[11, 12]

0.39g (1.66mmol) (R, R)-1, 2-环己二胺酒石酸盐与 0.5gK₂CO₃, 溶解于 5ml 蒸馏水中, 加入 10ml 乙醇, 加热回流 4 小时, 滴加水杨醛 (0.32ml, 0.33mmol) 的乙醇 (10ml) 溶液, 得到的浑浊液继续回流两个小时。黄色油状物产生, 停止加热, 加入 3ml 水, 2 小时内冷却到 5°C 以下并维持 1 小时, 过滤, 得粗产品, 溶于二氯甲烷, 用水及饱和氯化钠水溶液各洗两次, 分液, 无水硫酸钠干燥, 除去溶剂, 得黄色微晶。0.45g, 产率 94%。元素分析. Calcd%: (Found), for C₂₀H₂₂O₂N₂. C, 74.20(74.53); H, 6.65(6.83); N, 8.60(8.70). ¹HNMR (CHCl₃) δ (ppm) (d, 2H, CH=N); 7.21 (d, 2H, Ar-H); 7.14(d, 2H, Ar-H); 6.87(d, 2H, Ar-H); 6.75(d, 2H, Ar-H); 3.34(s, Chiral H); 1.91-1.41(m, 8H, CH₂); 13.1(b, O-H)。UV-Vis(CHCl₃)(λ/nm(ε/M⁻¹cm⁻¹); 318(2631); 256(6578)。CD(λ/nm/(Δε/M⁻¹cm⁻¹))353(-)(126.9)。

(4) CH₃O-Salen 配体 2 的合成

将 0.44g (1.66mmol) (R,R)-1,2-环己二胺酒石酸盐与 0.46g K_2CO_3 , 溶解于 3ml 蒸馏水中, 加入 10ml 乙醇, 搅拌得浑浊的混合物, 加热回流 4 小时, 滴加 5-甲氧基水杨醛 (0.5g, 0.33mmol) 乙醇 (10ml) 溶液, 得到的浑浊液回流两个小时. 黄色固体产生, 停止加热, 加入 3ml 水, 2 小时内冷却到 5°C 以下并维持 1 小时, 过滤, 得粗产品, 溶于二氯甲烷, 用水及饱和氯化钠水溶液各洗两次, 分液, 无水硫酸钠干燥, 除去溶剂, 得黄色固体 0.28g, 产率为 45%. 元素分析 Calcd % (Found), for $C_{22}H_{26}O_4N_2$, C, 68.86 (69.11); H, 6.92 (6.81); N, 7.25 (7.33). 1H NMR ($CHCl_3$) (ppm) δ : 12.09 (b, OH); 8.21 (s, 2H, CH=N), 6.855-6.813 (t, 4H, Ar-H); 6.675-6.667 (d, 2H, Ar-H); 3.705-3.693 (t, 6H, CH_3); 3.356-3.324 (d, 2H, 手性 H), 1.973-1.472 (m, 8H, $(CH_2)_4$). UV-Vis ($CHCl_3$), (λ /nm (ϵ / $M^{-1}cm^{-1}$)). 345.6 (25687); 258.8; 231.0. CD (λ /nm / ($\Delta \epsilon$ / $M^{-1}cm^{-1}$)) 383 (-93.81), 300 (-22.35), 283 (+53.81). (5) t-Bu-Salen 配体 3 的合成^[11]

向三颈瓶中加入 2.97g (0.0112mol) 环己二胺的酒石酸盐, 3.12g 无水碳酸钾 (0.0225mol) 和 15ml 蒸馏水混合搅拌, 直到完全溶解, 然后加入 60ml 乙醇, 加热回流, 滴加 5.37g (0.0225mol) 3,5-二叔丁基-2-羟基苯甲醛 (溶于 25ml 乙醇), 得到黄色浑浊液回流 2 个小时. 停止加热, 加入 15ml 蒸馏水, 2 小时内冷却到 5°C 以下并维持 1 个小时. 抽滤并用乙醇洗得到固体粗产品. 将粗产品溶解在二氯甲烷中, 用水 (2×30ml) 和食盐水 (10ml) 洗, 无水 Na_2SO_4 干燥, 除去二氯甲烷得到黄色粉末 5g. 产率 81%. 元素分析 Calcd%(Found): for $C_{36}H_{54}N_2O_2$; C, 79.12 (79.10); H, 9.89 (9.80); N, 5.13 (5.34). 1H NMR ($CHCl_3$) δ (ppm) 8.311 (s, 2H, CH=N); 7.313 (s, 2H, Ar-H); 7.995 (s, 2H, Ar-H), 3.339 (s, 2H, ChiralH); 2.974-1.471 (m, 8H, CH_2); 1.413 (s, 9H, t-Bu); 1.239 (s, 9H, t-Bu). UV-Vis ($CHCl_3$); (λ /nm (ϵ / $M^{-1}cm^{-1}$)), 330 (8318); 260 (21441); 239 (18863). CD (λ /nm ($\Delta \epsilon$ / $M^{-1}cm^{-1}$)), (382 (-) (33.67)).

(6) Salen-Zn 1a 的合成

向 Salen 配体 1 (0.322g) 中加入 10ml 甲醇溶液, 在室温下搅拌, 滴加醋酸锌 (0.22g) 的甲醇 (3ml) 溶液, 反应 3 小时有固体产生, 过滤, 得黄色固体粉末. 用甲醇和水洗, 真空干燥, 产品 0.3g, 产率 78%, 元素分析 Calcd%: (Found), for

$C_{20}H_{20}O_2N_2Zn$. C, 62.33(61.97); H, 5.19(5.14); N, 7.27(7.25)。IR(KBr) (cm^{-1}) 1610 (s) ($\nu_{C=N}$); 1537(s), 1465(s), 1445(s) (ν_{C-C}); 2931(m), 2856(m), (ν_{CH_2}); 1221 (m) (ν_{C-OH}) .

(7) (R,R)-1,2-环己二胺的制备:^[13]

在 100 毫升圆底烧瓶中加入 (R,R)-1,2-环己二胺酒石酸盐 2.7 克, 碳酸钾 2.83 克, 蒸馏水 20 毫升, 搅拌溶解, 再加入 20 毫升乙醇, 加热回流。5 小时后停止加热, 室温冷却二氯甲烷萃取, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 除去二氯甲烷, 得粘稠的黄色油状物为 (R,R)-1,2-环己二胺。

(8) 5,5'-亚甲基-二-水杨醛的制备^[14]

向 100 毫升四口瓶中加入水杨醛 13.8 毫升, 10 毫升冰乙酸, 搅拌。称取 1,3,5-三氧杂环己烷 1.4 克, 溶解。保持温度在 90-95°C, 氩气气氛下缓慢加入 0.2 毫升浓硫酸与 1 毫升乙酸的混合溶液。继续通氩气, 溶液为红色, 反应 22 小时, 停止加热, 将溶液倒入冰水混合物, 立即有灰黄色固体产生, 静置过夜。抽滤, 用石油醚、乙醚洗, 得到略带红色的固体。丙酮重结晶, 得到淡黄色固体 5,5'-亚甲基-二-水杨醛。Mp: 139-143°C, (文献值, 140-144°C), ¹HNMR(CD₃COCD₃), δ (ppm) 10.01 (s, 2H, CHO), 7.64 (s, 2H, Ar-H), 7.49, 7.46 (d, 2H, Ar-H), 6.94, 6.91 (d, 2H, Ar-H), 3.98 (s, 2H, CH₂)

(9) 杯 Salen (CalixSalen) 配体 4 的合成^[15]

(R,R)-1,2-环己二胺溶于 30 毫升甲醇, 搅拌, 加热回流, 向回流液中滴加 2.62 克 5,5'-亚甲基-二-水杨醛与 40 毫升四氢呋喃的溶液, 有黄色固体产生, 滴加完毕后继续回流 4 小时, 停止加热, 冷却至室温后在冰水中继续冷却。抽滤, 所得黄色固体用甲醇洗三次, 真空干燥, 2.18 g。产率 65.1%, $[\alpha]_D^{25}$, -193.8 ($c = 1.006mol/L$, CH₂Cl₂); Anal. Calcd. for C₄₂H₄₀O₄N₄·CH₃OH: C: 73.71, H: 6.83, N: 8.00; Found: C: 73.44, H: 6.74, N: 7.37. ¹HNMR (CDCl₃) δ (ppm) 13.10 (br, OH, 4H), 8.18 (s, CH=N, 4H), 6.99-6.75 (m, Phenyl, 12H), 3.69 (s, CH₂, 4H), 3.263 (d, chrial H, 4H), 1.84-1.42 (m, 8×CH₂, 16H)。MS (FAB) (497) 668, m/z (%): 668.7 (M⁺, 10), 352.8 (11), 207.0 (17), 136.0

(63), 77.2 (100). IR(KBr) (cm^{-1}) 1631(s) ($\nu_{\text{C=N}}$), 1588(s) 1491(s) ($\nu_{\text{C=C}}$), 2932(m) 2858(w), (ν_{CH_2}) 1221(m) ($\nu_{\text{C-O}}$)

(10) CalixSalen - Fe(III) 配合物 4a^[16]

向 25ml 烧瓶中加入 122.9mg 配体 4 (0.184mmol) 和 6ml 甲苯, 溶解。水浴加热。加入 1ml 三乙胺, 搅拌。滴加 59.8mg 无水三氯化铁 (3.68mmol) 与甲醇 (4ml) 的溶液, 室温搅拌 4 小时, 生成褐色沉淀。抽滤, 得褐色固体。产品依次用少量水、甲醇、三氯甲烷洗, 真空干燥, Anal. Calcd. for

$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4\text{Fe}_2 \cdot 2\text{Cl} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$: 53.62(53.73), 4.41(4.69), 5.60(5.97).

IR(KBr) (cm^{-1}) 1622(s) ($\nu_{\text{C=N}}$), 1538(s) 1472(s) ($\nu_{\text{C=C}}$), 2934(m) 2858(w), (ν_{CH_2}) 1218(m) ($\nu_{\text{C-OH}}$)

(11) CalixSalen - Co(II) 配合物 4b^[16]

向 25 毫升烧瓶中加入 66.8mg 配体 4 (0.1mmol) 和 4ml 甲苯, 搅拌、溶解, 水浴加热, 滴加 49.4Co(Oac)₂·4H₂O (0.2mmol) 与 4ml 甲醇的溶液, 生成褐色沉淀。滴加完毕后, 继续搅拌 2 小时, 冷却后, 抽滤, 得褐色固体。用少量水, 甲醇, 三氯甲烷依次洗, 真空干燥。IR(KBr) (cm^{-1}) 1630(s) ($\nu_{\text{C=N}}$); 1534(s), 1471(s) ($\nu_{\text{C=C}}$); 2935(m) 2860(w); (ν_{CH_2}) 122(m) ($\nu_{\text{C-OH}}$)。

(12) CalixSalen - Ni(II) 配合物 4c

用同 11, 12, 类似的方法得配合物 4c 红棕色粉末。Anal. Calcd% (Found). for $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4\text{Ni}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 59.50 (59.01); 5.52 (5.62); 6.55 (6.55). IR(KBr) (cm^{-1}) 1619(s) ($\nu_{\text{C=N}}$); 1535(s), 1471(s) ($\nu_{\text{C=C}}$); 2935(m), 2859(w) (ν_{CH_2}); 1223(m) ($\nu_{\text{C-OH}}$)。

(13) CalixSalen - Cu(II) 配合物 4d

用配体 4 与 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 反应, 方法同上, 得 4d 黑色粉末, Anal. Calcd%(Found). for $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 55.64(56.06); 5.56(5.78); 6.06(6.23). IR(KBr) (cm^{-1}). 1626(s, $\nu_{\text{C=N}}$); 1534(s), 1469(s) ($\nu_{\text{C=C}}$); 2935(m), 2859(w) (ν_{CH_2}); 1214(m) ($\nu_{\text{C-OH}}$)。

§ 2.2.3 结果与讨论

§ 2.2.3.1 ¹H NMR

从核磁共振的数据及谱图(附录 1)可以看出,所合成的四种配体(Salen、MeO-Salen、t-Bu-Salen、CalixSalen)在低场在 8.0-8.5ppm 均出现了 CH=N 基团的质子振动峰,可以说明手性二胺与水杨醛已经反应。由于文中选用的几种 CalixSalen 配合物的金属顺磁性比较强,它们的配合物在核磁共振谱图中出现了展宽的峰,不能很好的归属各个配合物的结构,但我们可以通过红外光谱、紫外、质谱等其它的手段进行表征。

§ 2.2.3.2. 红外光谱(FT-IR)

如图所示(附录 2),从红外光谱图及数据可以看出,手性 Salen 及 Calixsalen 配合物在 $1450 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 配体和配合物体系的芳环骨架振动引起了 C=C 的伸缩振动吸收峰($\nu_{\text{C=C}}$)产生,而且受金属配位作用的影响,芳环的骨架振动吸收峰下降了 50cm^{-1} 。其次,在 $2940\sim 2850\text{cm}^{-1}$ 之间的 CH_2 的伸缩振动 ν_{CH_2} 受配位金属离子的影响,原来的两个基本相同的中等振动吸收峰,变成了一个中等吸收峰和一个弱吸收峰,且在 3000cm^{-1} 附近,苯环上的 C-H 伸缩振动 $\nu_{\text{C-H}}$ 明显增强。第三,配合物在 1620cm^{-1} 附近由于 C=N 的振动($\nu_{\text{C=N}}$)产生了吸收峰,与相应的配体的吸收峰相比,振动吸收峰向低波数移动, Ni 配合物最大位移为 12cm^{-1} ,其他金属也有不同程度的向低波数位移,说明金属离子与偶氮甲烷基的 N 形成 M-N 键。第四,水杨醛苯环上 C-OH 的伸缩振动 $\nu_{\text{C-OH}}$ 同样也是受金属离子配位的影响,振动峰向低波数位移,最大位移的为 Cu 配合物,说明苯环羟基的氢被金属离子取代形成了 M-O 键。

§ 2.2.3.2 UV-vis 和 圆二色光谱(CD)

圆二色光谱是研究有机分子立体结构的常用方法之一,非对称的有机分子对左旋圆偏振光和右旋圆偏振光的吸收系数不同,即 $\epsilon_{\text{L}} \neq \epsilon_{\text{R}}$,这种现象称为圆二色性,两种吸收系数之差 $\Delta \epsilon = \epsilon_{\text{L}} - \epsilon_{\text{R}}$,是随着偏振光的波长的变化而变化的,以 $\Delta \epsilon$ (通常以摩尔椭圆度 $[\theta]$ 代替, $\theta = 3300 \Delta \epsilon$) 为纵坐标, λ 为横坐标作图,便得到 CD 谱图。

有机分子中发色团能级的跃迁受到不对称环境的影响是产生 CD 光谱 Cotton 效应的本质原因^[17]。Cotton 效应的产生大致可以分为三类:(1) 由固有的手性发色团产生的,(2) 原有发色团是对称的,但在手性环境中被扭曲,(3) 由分子轨

道的不互相交叠的发色团偶极相互作用产生的。因此也可以根据化合物的 CD 光谱 Cotton 效应的性质来确定化合物的立体构型和构象。

一个手性有机分子如果含有两个相同的发色团,且这两个发色团具有强的 π - π^* 跃迁时,若两个发色团处于相互有关环境中,其电子跃迁偶极便会产生相互作用称为激发态偶合。这种利用发色团的手性激发态偶合方法称为激发态手征性方法。适用这个方法需满足的条件是(1)发色团必须有强的 π - π^* 跃迁吸收带;(2)跃迁的偶极矩方向在分子的几何形状上应当是确定的,发色团最好具有高的对称性。

一. Salen 配体及配合物的 UV-vis 和 圆二色光谱(CD)

首先,我们先研究它的紫外-可见光谱,从图 2.2.3b 可以看出,Salen 自由配体和它的金属锌配合物在 UV 区域的电子吸收光谱很相似,自由配体在低能区域的吸收谱 318nm ($\epsilon=2600$) 归属为偶氮甲基的 π - π^* 跃迁形成的,而高能区域的 256nm (6670) 处谱带被指认为是苯环的 π - π^* 跃迁引起的。相应的锌配合物的电子吸收在 355nm (9250) 及 243nm (34474) 处,即在低能区的电子吸收谱带向低能级方向位移^[20]。这是受到金属锌配位作用的影响,金属锌与偶氮甲基的氮原子配位相连,使得分子的共轭程度增加,从而电子吸收发生位移。由于锌离子的最外层电子结构是 d^{10} 满壳层状态,没有未成对电子结构,因此在电子吸收光谱中没有出现 d-d 跃迁谱带。

根据 Salen 类化合物 CD 光谱产生 Cotton 效应的大小和特点,Smith^[18]指出,此类化合物是适用于电子偶极-偶极裂分机理。按照 Tinoco^[19]的理论公式可得,

$$R_{12} = \frac{2\pi}{c} \frac{V_{12}^{ab}}{h} \frac{\lambda_{1a}\lambda_{2b}}{(\lambda_{1a}^2 - \lambda_{2b}^2)} [R_{12} \cdot \mu_{1a} \times \mu_{2b}]$$

$$R_{12} = R_2 - R_1$$

$$V_{12}^{ab} = \frac{\mu_{1a} \cdot \mu_{2b}}{R_{12}^2} - \frac{3(\mu_{1a} \cdot R_{12})(\mu_{2b} \cdot R_{12})}{R_{12}^3}$$

式中 λ_{1a} , λ_{2b} 分别表示电子 1 跃迁到 a 状态时的波长和电子 2 跃迁到 b 状态时的波长,它们相应的偶极矩 μ_{1a} , μ_{2b} , R_{12} 是 μ_{1a} , μ_{2b} 之间的距离,如果 R_{12} , $\mu_{1a} \times \mu_{2b}$ 为正(右手螺旋),偶极跃迁能量 V_{12}^{ab} 也是正时, Cotton 效应将在长波长方向表现为正,在短波长方向是等量的负的。对于 Salen 配体,它有两个强的 π - π^* 跃迁发色团,属于分子轨道不互相交叠的发色团偶极作用产生 CD 光谱的类型,而且

有经验显示^[20], Salen 配体构型为左手螺旋结构, 它的两个发色团的跃迁偶极矩方向为从苯环的中心指向偶氮甲基的方向。因此我们可以用激发态手征性方法来判断 Salen 配体的 Cotton 效应的符号。

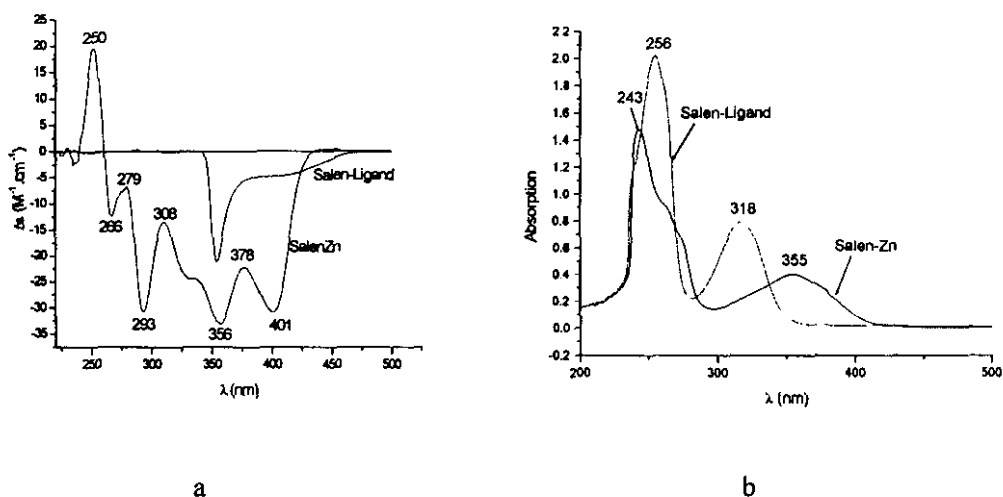


图 2.2.3 Salen 配体及 Zn 配合物(b)的 CD(a)及 UV-vis(b)光谱图 (溶剂:三氯甲烷)

由以上的 CD 光谱讨论可知如果化合物的构型是右旋的, 将在长波长方向有一正的 Cotton 效应, 反之, 如果化合物构型是左旋的, 在 CD 谱上将表现为长波长方向有一负的 Cotton 效应。我们所研究的 Salen 配体属于后者, 在 CD 谱上只有一个很强的负 Cotton 效应, 也就是说对应的电子吸收光谱的吸收峰裂分在 CD 光谱上并没有出现两个强度相等符号相反的吸收峰。这种情况可归因于两个发色团跃迁时的相互作用, 电子跃迁时两个能级比较接近, 它们之间的相互作用将导致分子偶合激发态的混乱, 表现在 CD 光谱上就是某一个方向上强度的增大, 另一个方向上谱带强度的降低。Salen 配体在 CD 谱上只有 354nm 一个负的 Cotton 效应, 可能就是这种能量接近的电子跃迁时造成的。

对于手性 SalenZn 配合物而言, 由于受到中心金属锌离子的配位的影响, 使得 Salen 环平面变形扭曲, 在 CD 谱的裂分上也比较复杂。按照圆二色光谱的基本原理^[20], 理想的情况下, 正负 Cotton 效应对应的中心应该是紫外光谱的最大吸收峰位置, 实际上观测到的 CD 光谱往往出现单一取向或者并不对称的 Cotton 效应, 这是由于电子耦合跃迁后, 显示在高低能区域的旋光强度互相交叠, 掩盖之

后, 使旋光强度在某一方向上增强, 某些方向减弱, 甚至消失。所以 SlaenZn 配合物在 CD 光谱表现为: 401nm (-), 373nm (-), 355nm (-) 三处负的 Cotton 效应, 可以归属为偶氮甲烷基团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的。而苯环发色团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁导致了 308nm (-), 290nm (-), 279nm (-), 266nm (-), 250nm (+) 多处 Cotton 效应的形成。

二. Calixsalen 配体及配合物的 Uv-Vis 和 CD 光谱

表 2.2.1 Calixsalen 配体及配合物的 Uv-Vis 和 CD 光谱数据

Ligand and complexes	Uv-vis data		CD data
	$\lambda/\text{nm} (\epsilon/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1})$		$\lambda/\text{nm} (\Delta\epsilon/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1})$
$\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{N}_4\cdot\text{CH}_3\text{OH}$	240(6213), 327(1884)	256(5041),	278(+51.9), 309(-56), 345(-135)
$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4\text{Fe}_2\cdot 2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	257(739), 329(110), 494(230)		273(-16.3), 317(-3.54), 349(-9.08), 396(+8.26), 445(-1.98)
$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4\text{Co}_2$	265(1586), 329(619)		266(-2.53), 290(+1.13), 333(-4.85), 378(+0.22), 425(-2.33), 482(+1.78)
$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4\text{Ni}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	260(3574), 419(345.)	327(710),	281(-23.4), 326(-9.77), 378(+0.451), 416(-14.1), 444(-0.84), 464(-4.73)
$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	267(8231), 373(2815)		282(-28.9), 363(+19.1), 401(-37.0), 480(+2.37), 573(-1.39)

从表中 2.2.1 的数据和图 2.2.4 可看出, Calixsalen 配体在 327nm 处的谱带归属为偶氮甲烷基的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 其它两个处于较高能级区域的谱带 256nm、240nm 归属为水杨醛的苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。而金属配合物一般在 400-500 之间的吸收谱带认为是 d-d 跃迁引起的, 其余的两个吸收谱带则显示于高能区, 300-400nm 的谱带是偶氮甲烷基发色团 $\pi-\pi^*$ 跃迁的结果, 在 300nm 以下的高能区域是水杨醛的苯环 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的, Calixsalen 各种金属配合物的吸收谱带与配体比较, 发生了 20-30nm 的红移, 这是由于金属离子在 O-N-N-O 的平面内以刚性键 N-M-N 相键连, 限制了平面内电子的重排^[21], 使分子中共轭成分增加, 从而电子吸收增强。从表 2.2.1CD 的数据和图 2.2.4 (a) 可以看出, 自由配体的 CD 在长波方向上有宽谱带 345nm(-) 负 Cotton 效应出现, 认为是吸收谱中的 327nm 的偶氮甲烷基 $\pi-\pi^*$ 跃迁耦合裂分产生的, 而在 309nm(-) 有一个小的 CD 和 278nm(+) 处大的 CD 表现为两个相反的 Cotton 效应, 这是由于具有弱相互作用的发色团发生激子耦合跃迁的结果。CD 形状是典型的电子耦合跃迁的结果, Calixsalen 配体的 CD 光谱和电子吸收光谱同文献报道的 Salen 配合物相类似^[22], 并没有发生吸收光谱

和 CD 的改变, 由此可以说明 Calixsalen 中的两个 Salen 的发色团轨道跃迁之间相互作用比较小, 这个结果可以从 Calixsalen 配体的晶体结构得到证明^[15]。

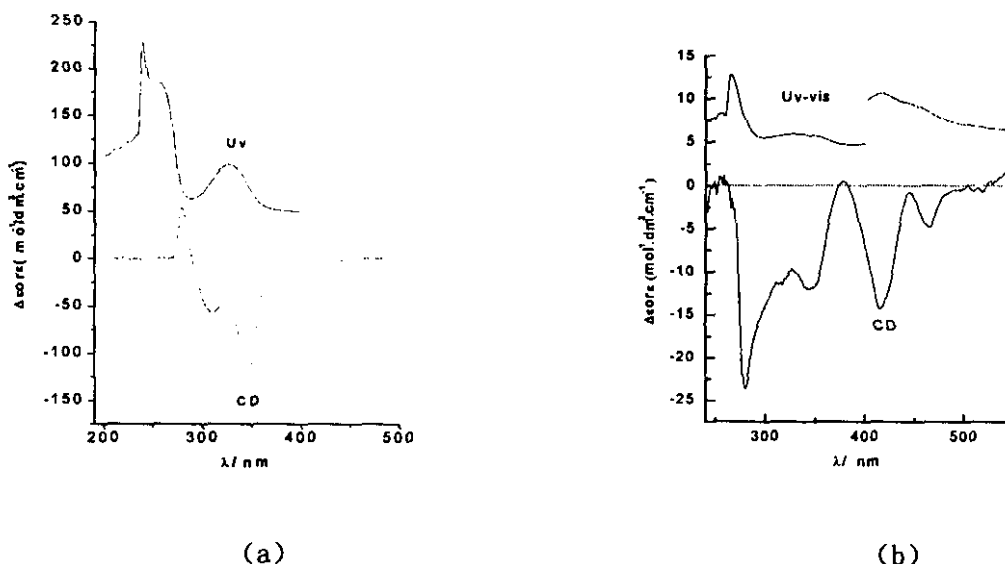


图 2.2.4 CalixSalen 配体 (a) 和 Ni 配合物 (b) 的 CD 及 UV-vis 谱图

金属配合物的 CD 谱表现的情况较复杂, 根据 Renatougo^[23]的金属配合物判据规则, 对于四配位的 Ni (II) 具有 d^8 组态结构, 是一个近似的正方形平面构型, 它的吸收光谱表现为 419nm 处的 d-d 跃迁, 在 CD 中则表现为 464nm (-)、444 nm (-) and 416 nm (-) 负的 Cotton 效应, 可以解释为电子从弱的 σ -反键 3d 轨道, π^* -反键轨道, 和非键轨道向强的 σ -反键 3d 轨道跃迁引起的; 327nm 的电子吸收谱带, 在 CD 上裂分为 378nm (-), 326nm (-) 负的 Cotton 效应, 这是因为电子从配体分子的 π 轨道和非键的氧轨道跃迁至强的非键 3d 轨道, 发生荷移跃迁的结果, 另一个电子吸收谱带在 260nm, 是偶氮甲基的 π - π^* 跃迁形成的, CD 光谱则表现为 281nm (-) 负的 Cotton 效应^[22]。

对于金属 Cu 的配合物 CD, 相对于 Calixsalen 配体, 它的吸收光谱则表现出更大的红移, 400-600nm 范围内的 d-d 跃迁, 在 CD 中形成 573nm (-) 负的 Cotton 效应, 480nm (+) 正的 Cotton 效应。与 镍配合物相比, 铜配合物在 373nm 处有一个强的电子吸收谱带, 这是由于铜离子通过刚性结构与 N、O 键连, 从而限制了四面体的扭曲, 形成了一个非平面的结构, 导致偶氮甲基的 π - π^* 跃迁增强, 在 CD 上表现为 401nm (-) 强的负 Cotton 效应和 363nm (+) 正 Cotton 效应。而与

苯环的 $\pi-\pi^*$ 电子吸收谱带 267nm 相对应的 CD 光谱 281nm(-)处只表现为单一的负 Cotton 效应。关于这一点,与手性金属 Salen-Cu, Ni 的解释是一致的^[20, 21]。Bosnich^[20]提出 CD 耦合的相反信号若与偶氮甲烷基的 $\pi-\pi^*$ 吸收谱带相符,则表明两个偶氮甲烷基发色团是非共平面的,与两个供体氧原子形成拉平的四面体结构。理论研究表明,当这种四面体结构处于手性构型为 Λ 的环境时(国际规定符号^[25]),偶氮甲烷基 $\pi-\pi^*$ 耦合负的部分将显示在高能级,当手性构型为 Δ 时,则显示在低能级。分子模型显示(*R, R*)环己二胺类的配体在与金属配位时,手性结构采用 Δ 构型,而 Calixsalen 配体即是此种构型,所以 CD 光谱中偶氮甲烷的 $\pi-\pi^*$ 跃迁电子吸收峰在长波方向时,CD 谱中将表现为一个负的 Cotton 效应^[22]。

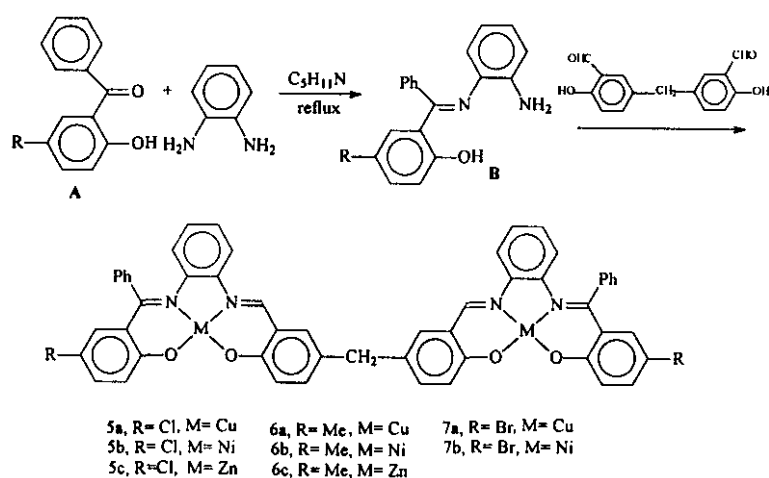
金属 Co 配合物结构与 Ni, Cu 相似,Co (Salen) 中 N-O-O-N 中心螯合环已经被确认为是四方平面结构,与 Cu 的配合物类似,在(*R, R*)-Calixsalen 的手性条件下,400nm 附近有 d-d 跃迁的吸收峰,327nm 处是偶氮甲烷基的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的,而 265nm 处吸收峰是苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所致。其对应的 CD 谱是 482nm (+), 425nm (-), 378nm (+), 333nm (-), 290nm (+), 266nm (-)。

对于五配位的 Fe 配合物,由于与铁离子键连的 N-O-O-N 仍然处于近似的四方平面中,而配位原子在轴向位置上,并没有影响到螯合环的构型,因此它的电子吸收光谱仍然表现为 257nm, 329nm, 494nm, 而 CD 光谱则为 445nm (-), 396nm (+), 349nm (-), 317 nm(-), 273nm (-)^[21, 24]。

以上四种手性金属双核配合物,与单核的手性 Salen 金属配合物的吸收光谱相比^[22],环状的 Calixsalen 配合物的吸收谱基本相近,主要差别在于最大吸收峰向低能级方向发生位移,而 CD 谱表现的差别比较明显,Cotton 效应的结果是分裂峰均向高能级方向移动,主要在 300-500nm 之间,这可能是 Calixsalen 配合物结构^[9]中的两个大环平面之间通过亚甲基相连,折叠形成一个很小的二面角,这样连接的大环 Calixsalen 配合物的 π 体系平面之间存在一定的斥力,使它们的结构处于高能垒状态,表现在电子吸收和 CD 光谱中就是谱带向低波数方向移动。

§ 2.3 双核 Schiff base 的合成和表征

Schiff base 类大环配合物的研究涉及化学、物理、生命科学和材料科学等诸多领域^[26]。它的多核配合物在分子识别、主客体化学^[27]、模型配合物^[28]、催化烯烃环氧化^[29]等方面已经取得了一定的进展。因而过渡金属的 Schiff Base 配合物由于其生物功能，而愈来愈引起人们的广泛兴趣。以往文献报道的类似的配合物主要是单核或高聚物结构^[30]，本文合成了未见报道的 8 个链状双核配合物(图 2.3.1)，1 个环状配体及 4 个配合物(图 2.3.2)，并用 FT-IR、UV-vis、¹HNMR、Raman、EPR、元素分析等手段进行了表征。



化合物简称: 5a HC-Cu, 5b HC-Ni, 5c HC-Zn, 6a HM-Cu, 6b HM-Ni,
6c HM-Zn, 7a HB-Cu, 7b HB-Ni

图 2.3.1 链状双核 Schiff base 的合成路线

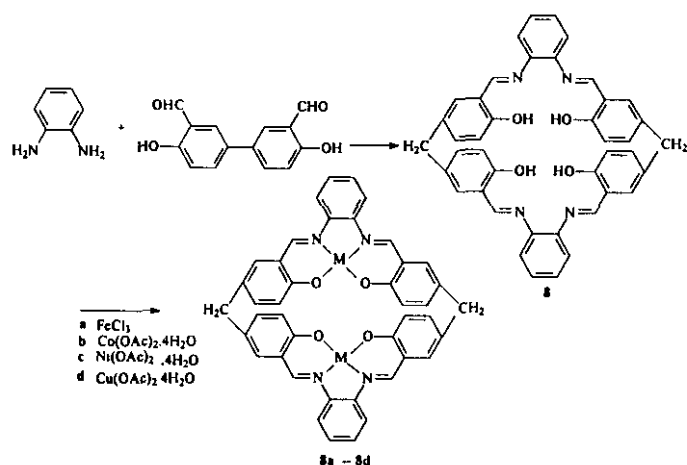


图 2.3.2 环状双核 Schiff base 配合物的合成路线

§ 2.3.2 配合物的合成

1. 取代二苯甲酮 A 的合成

各种取代二苯甲酮的合成参照文献^[31]的合成方法, 各产物均为淡黄色针状晶体。

5-氯-2-羟基二苯甲酮 (HCBP), mp 94-95°C (文献值^[32] mp 95°C)

5-溴-2-羟基二苯甲酮 (HBBP), mp 79-80°C

5-甲基-2-羟基二苯甲酮 (HMBP), mp 78-79°C

2. Schiff base 单元 B 的合成

(1) HCBP-PHEN 的合成^[32]

向烧瓶中加入 4.0g (0.017mol) 5-氯-2-羟基二苯甲酮 (HCBP), 1.85g (0.017mol) 邻苯二胺, 1.74mL 吡啶, 2mL 原甲酸三乙酯, 用 15mL 乙醇溶解, 反应回流约 8 小时, 溶液中析出橙黄色沉淀, 冷却至室温, 使沉淀析出完全, 过滤, 用甲醇重结晶。得产品 4g, 产率, 72.3%, mp 192-193°C, (lit. [31] 192°C)

(2) 相同方法合成其他两种化合物:

HBBP-PHEN, mp 192-194°C, 产率 56%

HMBP-PHEN, mp 193-194°C, 产率 45%

3. 配合物 5a 的合成^[17,31,33]

5,5'-亚甲基-二水杨醛 0.128g(0.5mmol), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.19g(0.5mmol) 及 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.11g(0.5mmol) 混合物用 20mL 甲醇溶解, 加热回流, 然后滴加 HCBP-PHEN 0.245g (1mmol) 溶于 10mL 四氢呋喃的溶液, 控制在一小时内滴完, 反应混合物回流 10 小时, 有黄褐色固体生成, 冷却, 过滤, 用热甲醇, 水洗 3 次, 真空干燥。得到 5a。得产品 0.3185g, 产率, 71.1%。元素分析 Calcd% (Found): for $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Cu}_2 \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, C, 55.79(55.72); H, 3.94(3.50); N, 4.81(4.91)。UV-vis(CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 437(2965); 317(12534)。

4. 配合物 5b 的合成

5,5'-亚甲基-二水杨醛 0.128g(0.5mmol), $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.189g (0.5mmol) 及 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.13g (0.5mmol) 混合物, 溶于甲醇 (20mL) 中, 滴加 HCBP-PHEN (0.33g) 的 THF (10mL) 溶液, 回流, 有红褐色沉淀生成, 冷却过滤, 得粗产

品。甲醇重结晶，0.3626g。产率 73.8%。元素分析：Calcd% (Found) for $C_{53}H_{34}O_4N_4Cl_2Ni_2H_2O$, C, 63.95(63.83); H, 3.66(3.48); N, 5.67(5.62)。UV-vis($CHCl_3$), λ_{max}/nm ($\epsilon/mol^{-1}\cdot dm^3\cdot cm^{-1}$), 479(12965); 380(32534); 260(62622)

5. 配合物 5c 的合成

方法同 3, 4 类似, 用相应的锌盐进行反应, 得黄色固体产物, 产率 37.4%, 元素分析 Calcd% (Found) for $C_{53}H_{34}O_4N_4Cl_2Zn_2$, C, 65.67(65.18); H, 3.80(3.43); N, 6.18(5.65)。UV-vis($CHCl_3$), λ_{max}/nm ($\epsilon/mol^{-1}\cdot dm^3\cdot cm^{-1}$), 455(2364); 326(4728); 262(6589),

6. 配合物 6a 的合成

向 5,5'-亚甲基-二水杨醛 0.129g(0.5mmol), $Cu(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ 0.192g(0.5mmol) 及 $Cu(OAc)_2\cdot 2H_2O$ 0.115g(0.5mmol)混合物中加入 20mL 甲醇, 加热回流, 然后滴加 HMBP-PHEN 0.225g 溶于 10mL 四氢呋喃的溶液, 控制在一小时内滴完, 反应混合物回流 7 小时, 有褐色固体生成。冷却, 过滤, 用热甲醇, 水洗, 真空干燥。得到 6a。产率 70.5%。元素分析 Calcd% (Found): for $C_{55}H_{40}O_4N_4Cu_2ClO_4$, C, 57.92(57.61); H, 4.18(3.49); N, 5.69(4.88)。UV-vis($CHCl_3$), λ_{max}/nm ($\epsilon/mol^{-1}\cdot dm^3\cdot cm^{-1}$), 432(11900); 312(20300); 240(26330)。

7. 配合物 6b 的合成

方法同 6, 金属盐为相应的镍盐, 得到红褐色产品, 产率 63.4%。元素分析 Calcd% (Found): For. $C_{55}H_{40}O_4N_4Ni_2\cdot H_2O$, C, 62.57(62.57); H, 4.58(3.98); N, 6.08(5.23)。UV-vis($CHCl_3$), λ_{max}/nm ($\epsilon/mol^{-1}\cdot dm^3\cdot cm^{-1}$), 486(1138); 381(2601); 264(4244)。

8. 配合物 6c 的合成

合成方法同 6, 得到黄色固体, 产率 56.8%, 元素分析 Calcd% (Found): for $C_{55}H_{40}O_4N_4Zn_2$, C, 68.88(69.47); H, 3.85(4.21); N, 5.21 (5.89)。UV-vis($CHCl_3$), λ_{max}/nm ($\epsilon/mol^{-1}\cdot dm^3\cdot cm^{-1}$), 465(432),; 339(3243); 264(6189)。

9. 配合物 7a 的合成

5,5'-亚甲基-二水杨醛(0.5mmol)、 $Cu(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$ (0.5mmol)及 $Cu(OAc)_2\cdot 2H_2O$ (0.5mmol)混合物中加入 20mL 甲醇, 加热回流, 然后滴加 HBBP-PHEN (1mmol)

溶于 10mL 四氢呋喃的溶液，反应混合物回流 7 小时，有褐色固体生成，冷却，过滤，用热甲醇，水洗，真空干燥。得到 **7a**。产率，82.6%。元素分析 Calcd%(Found): for $C_{55}H_{40}O_4N_4Br_2Cu_2ClO_4$, C, 53.50(53.25); H, 3.48(3.01); N, 4.62(4.69)。UV-vis($CHCl_3$), λ_{max}/nm ($\epsilon/mol^{-1}\cdot dm^3\cdot cm^{-1}$), 440(4365); 313(44324); 256(64864)。

10. 配合物 **7b** 的合成

合成过程同 9，用相应的镍盐进行反应。得到红褐色产品。产率 69.9%，元素分析 Calcd%(Found): for $C_{55}H_{40}O_4N_4Br_2Ni_2\cdot 2H_2O$, C, 57.23(57.65); H, 3.44(3.44); N, 5.45(5.08)。UV-vis($CHCl_3$), λ_{max}/nm ($\epsilon/mol^{-1}\cdot dm^3\cdot cm^{-1}$), 483(3919); 381(9993); 263(20509)。

11. 配体 **8** 的合成^[15]

邻苯二胺 0.22g(2mmol)溶于 20mL 甲醇中，加热回流，滴加 5,5'-亚甲基-二水杨醛 0.512(2mmol)g 的四氢呋喃(8mL)溶液，溶液变为橙黄色，有沉淀生成，反应 5 小时，冷却过滤，用甲醇洗多次，得橙黄色固体。产率 61%。元素分析 Calcd%(Found): for $C_{42}H_{32}N_4O_4\cdot CH_3OH$, C, 73.74 (73.70); H, 5.59 (5.31); N, 7.82 (7.83)。UV-vis($CHCl_3$), λ_{max}/nm ($\epsilon/mol^{-1}\cdot dm^3\cdot cm^{-1}$), 343.9 (39165); 272.9 (56411); 243.1 (72067)。FT-IR (KBr), (cm^{-1}) 3443(b,OH); 3060(w,ArH); 2895, 2860(w,CH₂); 1616 (s,C=N); 1571(s,C=C); 1486(s, ArC-H); 1358 (s,C-N); 1272 (m,C-C); 1208(m,C-O)。¹HNMR ($CHCl_3$) δ (ppm) 12.923 (s, 4H, OH); 8.571-8.562 (d, 4H, CH=N); 3.918 (s, 4H, CH₂)。

12. 配合物 **8a** 的合成

将配体 **8** (85mg, 0.128mmol) 溶于 5ml 甲苯中，室温搅拌，加入无水 $FeCl_3$ (95mg, 0.256mmol) 的甲醇溶液 (1ml)，加入 0.32ml 的 Et_3N 溶液，立即有黑色沉淀生成，搅拌 6 小时，停止反应。过滤，用甲醇、水洗，得暗红色粉末 0.1330g。元素分析 Calcd% (Found): for $C_{42}H_{28}N_4O_4 Fe_2Cl_2\cdot 2HCl\cdot 2H_2O\cdot C$, 53.39 (53.55); H, 3.60 (4.30); N, 5.93 (6.85)。UV-vis($CHCl_3$), λ_{max}/nm ($\epsilon/mol^{-1}\cdot dm^3\cdot cm^{-1}$), 456 (2506); 323.6 (3568); 298.0(3897)。FT-IR(KBr)(cm^{-1}), 3010(Ar-H); 2915(w,CH₂); 1613(s,C=N); 1577, 1529(s,Ar,C=C); 1485(w), 1462(s) (Ar-H); 1375(s,C-N);

1279(m,C-C); 1205(m,C-O)。

13. 配合物 **8b** 的合成

将配体 **8** (68mg) 溶于 3mL 甲苯中, 水浴加热, 保持在 90°C, 在氩气保护下, 滴加 4mL 的 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液, 溶液由红色变为褐色, 同时有沉淀生成, 反应 5 小时, 冷却, 放置, 过滤, 得褐色固体。用乙醇、甲醇依次洗。产率 52%, 元素分析 Calcd% (Found): for $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, C, 57.41 (57.69); H, 4.42 (4.88); N, 6.38 (6.62)。UV-vis(CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 332(2365)。FT-IR(KBr) (cm^{-1}), 3056, 3011(w, Ar-H); 2920, 2861(w, CH_2); 1617 (s, C=N); 1579(S), 1529(s) (Ar, C=C); 1486(S, Ar-H); 1383(m, C-N); 1275 (m, C-C); 1208 (s, C-O); 540(m, Cu-O)。

14. 配合物 **8c** 的合成

将配体 **8** (68mg) 溶于 3mL 的氯仿溶液, 室温搅拌, 滴加 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液(2ml), 溶液立即变为红色, 搅拌 4 小时, 有沉淀生成。分别用乙醇、甲醇、水洗, 得红褐色粉末, 产率 56.2%, 元素分析 Calcd% (Found): for $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{Ni}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, C, 61.23 (61.02); H, 4.13 (4.30); N, 6.80 (7.29)。UV-vis(CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 564 (498); 475 (797); 448 (835), 378 (1177); 268 (2600)。FT-IR(KBr) (cm^{-1}), 3071(w, Ar-H), 2903, 2851 (w, CH_2); 1616 (s, C=N); 1576(S), 1524(s) (Ar, C=C); 1488(m), 1459(s) (Ar-H), 1364 (s, C-N), 1260 (w, C-C); 1206 (s, C-O); 570(w), 542(s) (Cu-O); 454, 411(m, Cu-N)。

15. 配合物 **8d** 的合成

反应方法同 14, 用相应的铜盐, 得到褐色产物。产率 42.3%, 元素分析 Calcd% (Found): for $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{Cu}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, C, 54.66 (54.44); H, 4.47 (3.96); N, 6.07 (6.52)。UV-vis(CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 436.6(9440); 338.6(42360); 324.3(45480); 297(37280), FT-IR (KBr) (cm^{-1}) 3011(w, Ar-H), 2929, 2851 (w, CH_2), 1616.8 (s, C=N), 1580(S), 1528(s) (Ar, C=C), 1463(S, Ar-H), 1380 (s, C-N), 1276 (m, C-C); 1224 (s, C-O); 620, 531 (Cu-O); 471 (m, Cu-N)。

§ 2.3.3 结果与讨论

§ 2.3.3.1 红外光谱

我们对合成的双核 Schiff base 配体及配合物的红外光谱吸收峰进行了归属, 限于篇幅, 吸收峰归属列于表 2.3.1 中, 有代表性的图谱列于附录 2。

表 2.3.1. 链状双核配合物的 FT-IR 数据

	5a	5c	5b	6a	6b	6c	7a	7b
ph, ν_{C-H}	3054(w)	3056(w)	3056(w)	3059(w)	3057(w)	3059(w)	3057(w)	3056(w)
	3006(w)	3010(w)	3010(w)	3020(w)	2018(w)	3008(w)	3010(w)	3019(w)
$CH_2\nu_{C-H}$	2916(w)	2918(w)	2917(w)	2919(w)	2915(w)	2918(w)	2917(W)	2910(w)
	2856(w)	2851(w)	2850(w)	2851(w)	2852(w)	2154(w)	2850(w)	2853(w)
$\nu_{(C=N)}$	1617(s)	1619(s)	1619(s)	1619(s)	1620(s)	1617(vs)	1619(s)	1620(s)
	1601(s)	1596(w)	1600(m)	1600(s)	1597(s)		1596(m)	1594(s)
ph ring		1583(s)	1577(s)	1575(w)	1577(m)	1582(w)	1545(s)	
$\nu_{(C=C)}$	1517(vs)	1568(s)	1525(vs)	1523(s)	1525(s)	1568(w)	1522(s)	1577(s)
		1530(w)	1510(s)	1505(s)	1500(m)	1528(s)	1505(vs)	1525(vs)
ph ring δ_{C-H}	1480(w)	1485(s)	1487(s)		1484(m)		1455(s)	1484(m)
	1458(s)	1430(w)	1459(s)	1457(s)	1458(m)	1469(vs)	1430(w)	1458(s)
	1417(w)				1431(w)			1428(m)
ν_{C-N}	1380(m)	1383(m)	1379(s)	1383(s)	1370(m)	1384(s)	1382(m)	1370(m)
ν_{C-C}	1323(m)	1334(m)	1332(s)	1326(m)	1331(s)		1328(m)	1333(s)
ph ν_{C-C}		1294(m)	1282(w)	1283(w)	1280(w)	1292(s)	1283(w)	1278(w)
	1233(s)	1276(w)	1243(s)	1230(vs)	1240(s)	1225(s)	1256(w)	1238(s)
		1231(m)					1231(vs)	
ν_{C-O}	1204(w)	1205(w)	1205(s)	1161(m)	1208(w)		1160(m)	1208(w)
	1160(w)	1156(m)	1162(m)	1144(m)	1163(m)	1157(s)	1143(m)	1162(m)
ν_{C-N}	1141(w)	1137(m)	1141(m)	1121(w)	1146(m)			1054(m)
		1042(w)	1121(w)		1121(w)			1121(m)
$\nu_{C=O_2}$	1100(m)			1099(m)			1100(m)	
ph ring	973(w)	975(w)	943(w)	973(m)	979(w)	971(m)	968(m)	975(m)
in ν_{C-H}	925(w)	920(w)	926(w)	925(w)	943(w)	920(w)	923(w)	943(w)
phring out ν_{C-H}	895(W)	894(m)		880(w)	880(w)	888(w)	850(W)	879(w)
	825(m)	859(W)	826(s)	826(s)	825(s)	826(m)	825(s)	824(m)
		820(w)						
ν_{M-N}	536(m)	553(w)	579(m)	575(w)	578(w)	572(w)	576(w)	578(w)
		506(w)	549(m)	568(m)	579(m)	515(m)	538(m)	548(m)
ν_{M-O}	466(w)			504(w)				528(m)
		465(w)	458(m)	460(w)	459(m)	459(w)	457(w)	458(w)

红外光谱采用 KBr 压片, 在 $4000-400\text{cm}^{-1}$ 范围内摄谱, 其数据见表 2.3.1。由表中的数据可以看出, 在 $3252-3440$ 区域内没有吸收峰存在, 说明单元化合物 A 上的伯胺与羰基氧缩合失水, 形成 Schiff base 结构, 所以不存在 ν_{N-H} 伸缩振动峰, 同时从配合物谱图上 1700cm^{-1} 附近未观测到酮基 ($C=O$) 的振动峰, 而在 $1650--$

1590 cm^{-1} 范围内有很强的 C=N 伸缩振动峰产生；在 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 附近分别出现 CH_2 对称伸缩振动和反对称伸缩振动吸收峰，说明配合物结构中有亚甲基存在，由此可以说明二醛与半体单元 B 发生作用；在 1350—1410 区域内，有 C-N 振动吸收峰，在 580 - 530 cm^{-1} 范围内还观测到了 M-N 的振动吸收峰，460 cm^{-1} 附近的吸收峰，可以归属为 M-O 的伸缩振动峰^[13,14]；配合物的苯环的骨架振动分别在 1580 和 1520 cm^{-1} 。另外配合物结构的形成也可以从 ^1H NMR 和 Raman 光谱数据得到证明。

对于环状双核配合物的红外主要吸收峰归属列在实验部分，详细的归属、讨论与上述的类似。

§ 2.3.3.1 Raman 光谱

红外光谱和 Raman 光谱同属于分子光谱。分子振动时，如果分子偶极矩改变，则产生红外吸收光谱而不产生 Raman 光谱，如果分子极化率改变，则产生 Raman 光谱而不产生红外吸收光谱。因此，红外和 Raman 光谱在研究分子结构及分子振动光谱时是相互补充的，是不可缺少的两种测试手段。Raman 光谱在有机化学、无机化学、生物化学、表面化学，材料化学，特别是过渡金属络合物研究中起着非常重要的作用。因此我们结合红外光谱对合成的双核配合物进行了 Raman 光谱表征，下面对两种类型的配合物进行 Raman 振动吸收峰的归属，列于表 2.3.2、2.3.3 中。典型的谱图列于附录 3。

表 2.3.2 链状双核配合物 Raman 光谱数据(cm^{-1})

	5a	5b	5c	6a	6b	6c	7a	7b
$\nu_{\text{C-H}}$	3055(m)	3055(m)	3055(m)	3055(m)	3056(m)	3055(m)	3067(m)	3055(m)
ν_{CH_2}	2913(m)		2913(w)	2914(w)	2912(w)	2911(w)	2916(w)	2913(w)
$\nu_{\text{C-N}}$	1601(m)		1618(s)			1617(w)	1601(w)	1595(w)
$\nu_{\text{C=C}}$	1577(vs)	1572(vs)	1585(s)	1587(s)	1577(vs)		1587(m)	1576(s)
	1529(m)	1527(w) 1501(w)	1533(m)	1522(m)	1528(s)	1564(s)	1575(s) 1525(m) 1503(m)	1550(w) 1505(w)
$\nu_{\text{C-C}}$	1487(s)	1484(w)	1479(s)	1455(m)	1482(m)	1477(s)	1481(s)	1482(w)
	1451(m)	1454(w)	1454(w)		1457(m)		1453(m)	1456(w)
$\nu_{\text{C-H}}$ ring	1418(vs)	1420(vs)	1416(m)	1418(s)	1419(vs)	1423(w)	1419(vs)	1422(s)
	1365(s)	1367(vs)	1342(m)	1360(s)	1370(s)	1333(m)	1356(s)	1365(s)

δ_{C-H}	1236(w) 1209(m)	1286(w) 1208(m)	1285(m) 1209(m)	1292(m) 1234(w) 1202(m)	1283(w0) 1231(w) 1206(m)	1218(w) 1201(m)	1288(m) 1226(w) 1206(s)	1292(s) 1236(m) 1202(s)
ν_{C-O}	1053 (w)	1046 (m)	1045 (w)	1047 (w)	1048 (m)	1045 (w)	1048 (w)	1054 (m)
ν_{M-N}	504(w)	548(w)	502(w)	501(w)	505(m)	487(w)	539(w) 504(m)	
ν_{M-O}	416(w)	411(w)		358(w)	422(w)	348(w)	383(w)	
ν_{C-X}	643(m)	678(w) 645(m)	656(w)				685(m) 643(w)	

在红外光谱的基础上讨论配合物的 Raman 光谱的特点。

在 Raman 光谱中, 在 $3100-3000\text{cm}^{-1}$ 范围内有一强的苯环的 C-H 振动峰 (与红外振动峰相比), 在 $2930-2850$ 区域内 2913cm^{-1} 处观测到弱的振动峰。在 $680-640\text{cm}^{-1}$ 区域内有 C-X 的振动峰出现, 红外光谱中没有出现 C-X 的振动峰, 这可用振动光谱的互不相容原理来解释。文中合成的链状双核配合物 5a-7b Schiff base 单元具有不对称的结构。根据原理: 不具有对称中心的分子在 Raman 光谱中跃迁是允许的, 而在红外光谱中是禁阻的。由于化合物苯环比较多, 所以在 $1600-1400\text{cm}^{-1}$ 各种振动峰显示比较复杂, 相应的 Raman 光谱振动峰^[34]归属在表 2.3.2 中。

表 2.3.3, 环状双核配合物的 Raman 光谱数据

	8	8a	8b	8c	8d
ν_{C-H}	3056(w)	3042(m)	3055(m)		
ν_{CH_2}	2904(w)	2928 (m)			
$\nu_{C=N}$	1616(m)	1604 (m)	1636(s)		
$\nu_{C=C}$	1572(vs)	1574(vs) 1544(s)	1565(s) 1495(s)	1572(s) 1516(m)	1572(vs) 1533(s)
ν_{C-C}	1486(m) 1446(m)	1465(s)	1425(s)	1458(m)	1460(s)
ν_{C-H} ring	1332(w)	1415(s) 1355(s)	1364(m) 1321(m)	1401(s) 1358(s)	1412(vs) 1355(s)
δ_{C-H}	1285(w) 1250(m) 1206 (m)	1283(w) 1214(m)	1238(m) 1213(s)	1284(m) 1235(m)	1214(m)

ν_{C-O} or ν_{C-N}	1154 (m)	1174 (w)	1164 (w)	1155 (m)	1162 (w)
		1043 (w)	1105 (m)	1039 (w)	

从表 2.3.3 中的数据可以看出, 环状双核配合物的 Raman 光谱与表 2.3.2 类似, 在 1600-1300 cm^{-1} 内苯环的振动峰表现比较复杂, 由于此类配合物在高波数附近有一定荧光性, 覆盖了 3000 cm^{-1} 左右的振动峰, 致使我们欲检测的苯环 C-H, 亚甲基振动峰观测不到, 在配合物 8c, 8d 中表现的非常明显。与红外光谱相比较, 我们对苯环上的一些振动峰进行了归属, 列于表 2.3.3 中。

§ 2.3.3.3 UV-vis 电子光谱

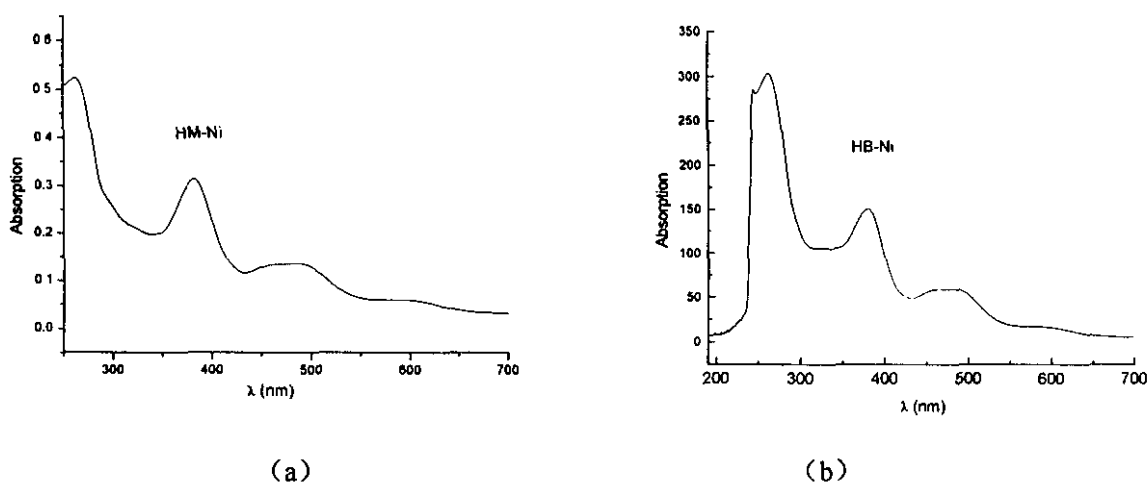


图 2.3.1 HM-Ni (a) 和 HB-Ni (b) 的紫外可见光谱

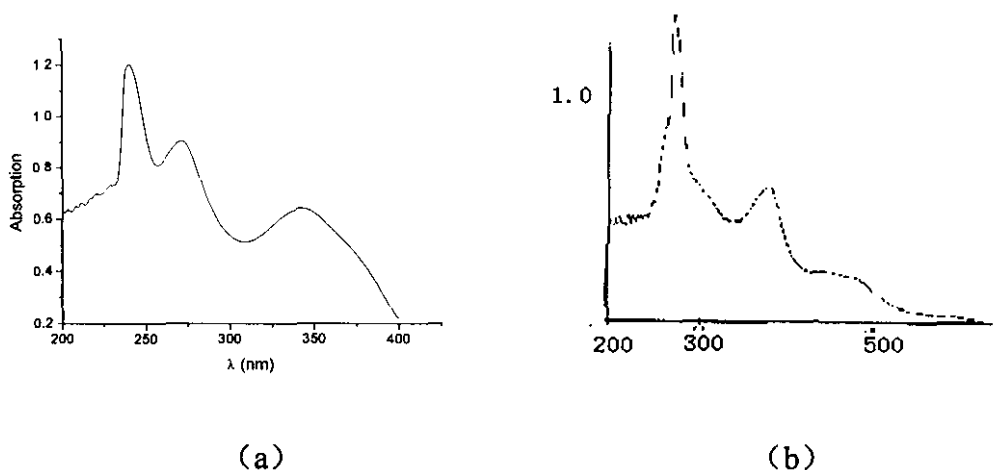


图 2.3.2 配体 8 (a) 及 Ni 配合物 8c (b) 紫外可见光谱图

用紫外-可见光谱对本节所合成的双核配合物及其中的一个配体做了表征, 对于链状双核配合物来说, 如图 2.3.1 及 2.3.2 在 200-700nm 区域内记录的 CHCl_3 溶液中的电子光谱显示三个谱带。在 420-490nm 范围内为弱谱带, 归属为偶氮甲烷基 ($\text{C}=\text{N}$) 和苯环发色团的 $n-\pi^*$ 跃迁, 而 300-400nm 区域的谱带被指派为偶氮甲烷基 $\text{C}=\text{N}$ 发色团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁发生在 200-300nm 范围内, 而 d-d 跃迁在低浓度 (10^{-5}) 时没有出现。从表中的数据可以看出, 不同金属的配合物的电子光谱最大吸收峰值不同, 这与金属的电子结构和配位能力有关^[35]。对于环状配体 8, 在 342nm 的电子吸收认为是结构中的偶氮甲烷基发色团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁形成的, 258nm, 205nm 吸收峰是苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的, 从配合物的吸收光谱来看 (图 2.3.3. b 为 Ni 配合物的紫外吸收光谱), 仍然表现为金属离子配位后引起电子光谱红移, 相应偶氮甲烷基发色团 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收在 380nm, 苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收表现在 268nm, 327nm 出, 在 596nm 处有一个弱的 d-d 跃迁电子吸收峰。其它的配合物也有类似的结果。

2.3.3.4 核磁共振谱

Schiff base 类化合物核磁共振谱 (^1H NMR) 的最大特征是在 8.0-8.90ppm 之间有 $\text{CH}=\text{N}$ 的质子氢化学位移, 配体的 $\text{CH}=\text{N}$ 的氢化学位移在高场出现, 而金属离子配位后, 质子氢向低场方向位移。本文所合成的双核 Schiff base 有 $\text{CH}=\text{N}$ 的氢化学位移, 并没有氨基的质子峰出现; 配合物在低场范围内没有游离的羟基质子化学位移出现, 说明 B 中的羟基氧原子已经与金属离子参与配位; 在 3.6-3.9ppm 范围内显示了典型的苯基相连的亚甲基信号; 另外由于铜配合物的顺磁性很强, 所以在核磁共振中没有得到很好的化学位移信号, 而是出现了一些展宽的质子峰。

从合成的环状配体 8 的核磁数据可以看出, 有明显的亚甲基化学位移 ($\delta = 3.918$) 出现, 在低场位置有 $\text{CH}=\text{N}$ ($\delta = 8.56$) 的氢存在, 且有羟基的质子氢出现在 12.923 处。由于此化合物的芳环较多, 所以在 7.0ppm 附近的化学位移表现较复杂。

2.3.3.4 顺磁共振谱 (EPR)

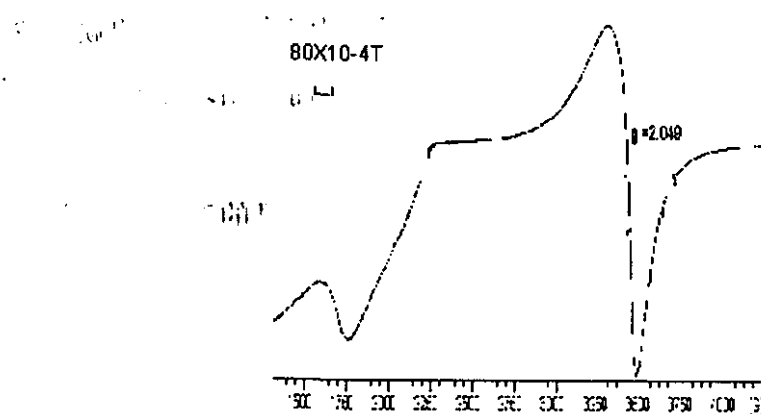
各类过渡金属 schiff base 配合物经常被用做含金属离子的蛋白的模型化合物，而 EPR 波谱是研究各种金属离子酶的一个重要方法。我们对合成链状的铜，镍配合物进行了 EPR 波谱测定，各种配合物的 EPR 图谱列于表 2.3.4 中。

表 2.3.4 配合物 5a-7b 顺磁数据

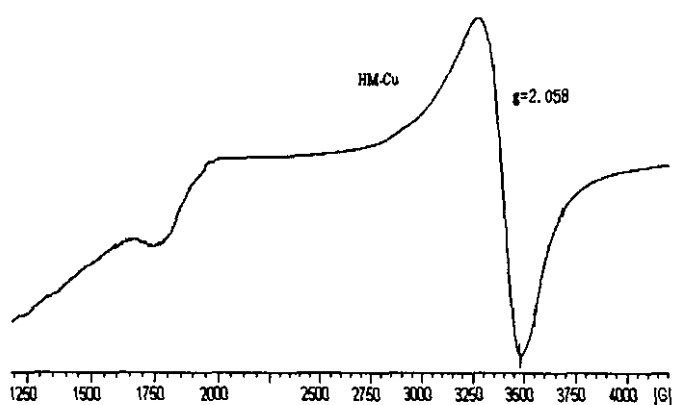
	5a	5b	6a	6b	7a	7b
g	2.049	2.005	2.058	2.006	2.038	2.002

配合物的 EPR 谱图能够提供有关顺磁离子的自旋态，配位结构和不同电子状态能级等信息。由于自旋晶格作用，在室温也能得到清晰的图谱，图 2.3.2 是配合物 5a (HC-Cu) 室温粉末 EPR 谱图，观测到了典型的双核铜 (II) 特征吸收 (其他配合物也有类似的谱图结构)，各种配合物在 $g \approx 2.0$ 附近显示一个对称结构比较好的单峰，线宽只有 $80 \times 10^{-4} T$ ，而且有明显的中场线存在，表明配合物形成双核结构，分子内顺磁中心的 Cu^{2+} (或 Ni^{2+}) 离子间偶合作用比较强，故在 $g \sim 2.0$ 附近只观测到了一个单峰结构^[36]。

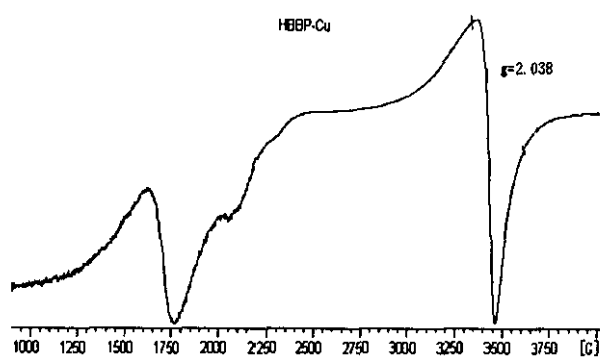
从表 2.3.3 及图谱中可以看出双核镍的 g 值比铜要小，这是由于 Ni^{2+} 是 $3d^8$ 结构，有两个未成对电子，它有一个较弱的自旋晶格作用；而 Cu^{2+} 是 $3d^9$ 结构，只有一个未成对电子，因此不管离子被放在什么几何形状中，都只有一个 $S=1/2$ 的组态，自旋并不依赖于配体场的强度变化，始终有一个 Kramer 双重基态，任何温度，任何晶格中都能够观测到 EPR 谱，故铜稍强于镍配合物。另外由于苯环上取代基的推电子效应 $CH_3 > X$ (Cl, Br) 逐渐增大，使得酚羟基上的氧电子云密度增大，参与配位能力较强，晶体场也相对较强，相应的 g 值也较大。



(a)



(b)



(c)

图 2.3.3. 配合物 5a (HC-Cu) (a)、6a (HM-Cu) (b)、7a (HB-Cu) (c) 的 EPR 谱

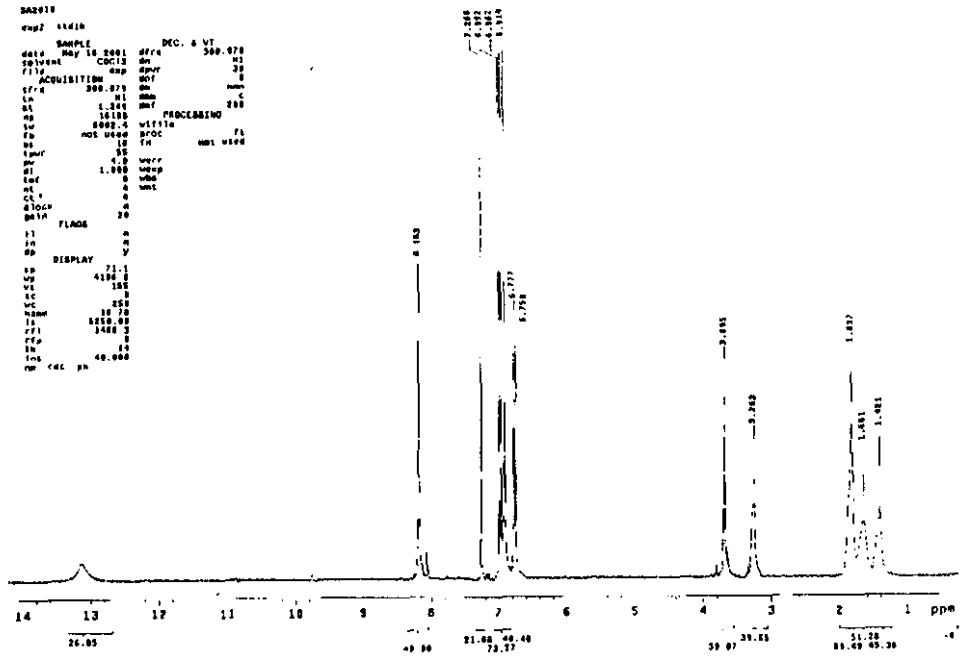
结论:

我们设计合成了以下几个方面的内容:

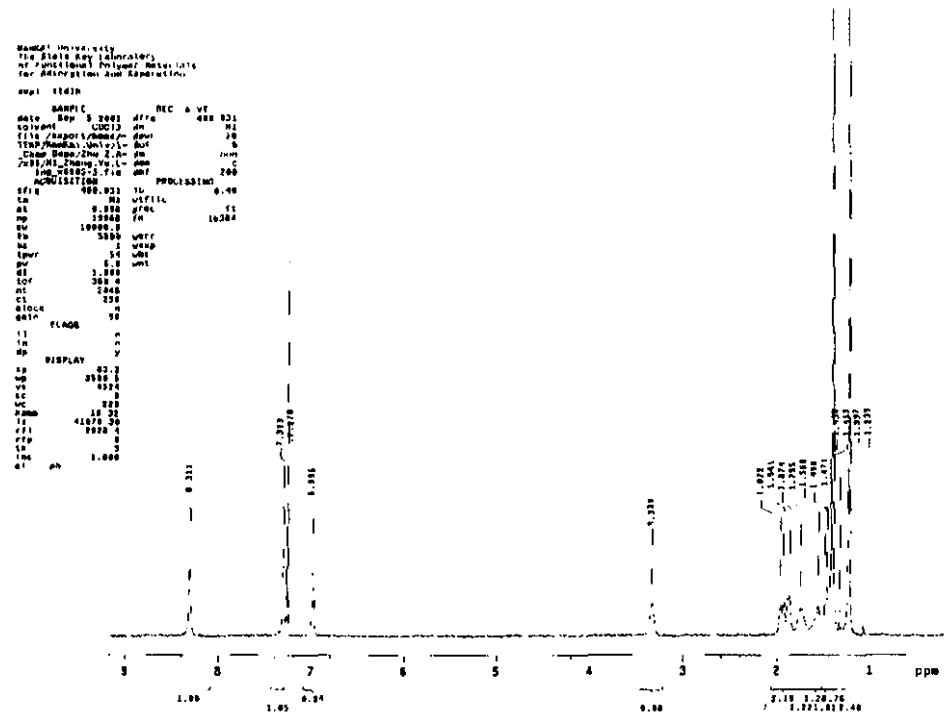
1. 合成了三种手性配体: Salen, CH₃O-Salen, t-Bu-Salen, 并合成了未见报道的 SalenZn 配合物, 为以后的工作奠定了基础。以及对 Salen 和 SalenZn 用核磁共振波谱, 元素分析, 红外光谱, 进行了表征, 并详细进行紫外-可见光谱与圆二色光谱的研究, 给出了手性 SalenZn 配合物在圆二色光谱中电子吸收峰裂分的原因是: 金属离子配位导致 Salen 环的非平面结构, 从而使发色团的激发偶极方向不同, 形成了裂分的 CD 谱。
2. 论文合成了手性 CalixSalen 配体及未见报道过的四种金属 (Fe, Co, Ni, Cu) 配合物, 用红外光谱, 质谱, ¹HNMR, 元素分析, 紫外可见光谱进行了表征, 并首次详尽地讨论了该类配体及配合物的 CD 光谱性质。
3. 合成了 8 种新型的链状双核 Schiff base 配合物 (Cu, Ni, Zn), 用红外光谱, Raman 光谱, ¹HNMR, 元素分析, 紫外可见光谱进行表征, 并研究了该类配合物的顺磁共振性质。
4. 合成了环状双核 Schiff base 配体及 4 种配合物 (Fe, Co, Ni, Cu), 并用各种谱图进行了表征及讨论。

以上合成的大环 Schiff base 配合物由于有空腔, 可以作为主体分子, 对小分子客体进行分子识别, 生物酶模拟, 以及它有多个过渡金属, 存在多个催化位点, 在催化和生物拟态方面存在潜在的应用前景。

附录1 配体的¹H NMR谱图

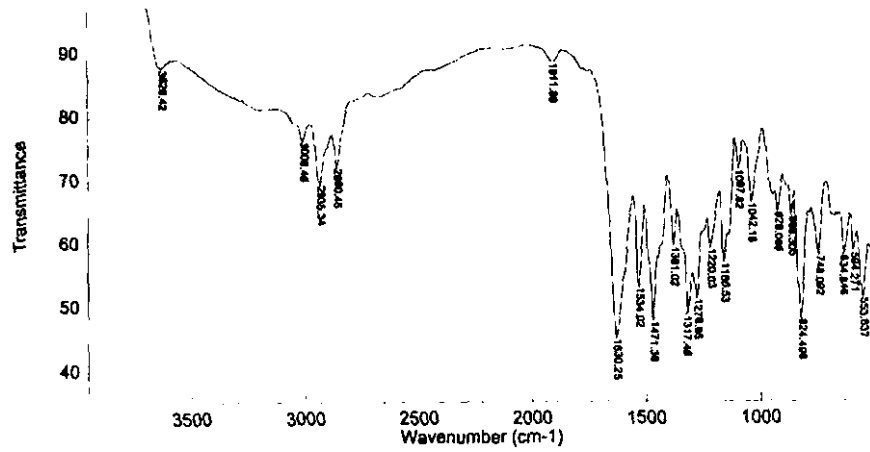


Calixsalen-Ligand (4)

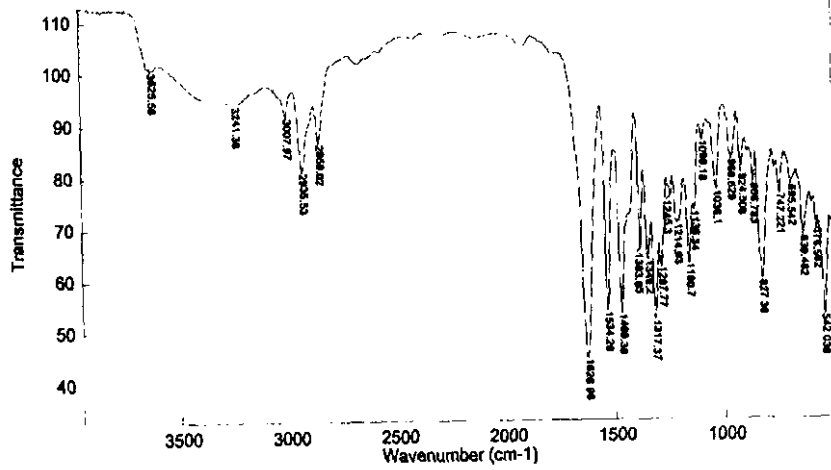


t-BuSalen-Ligand (3)

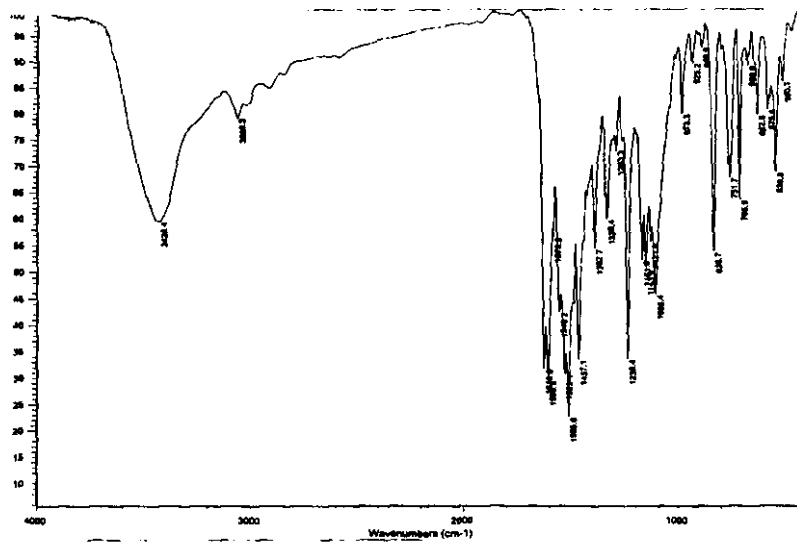
附录 2 配合物的 FT-IR 谱图



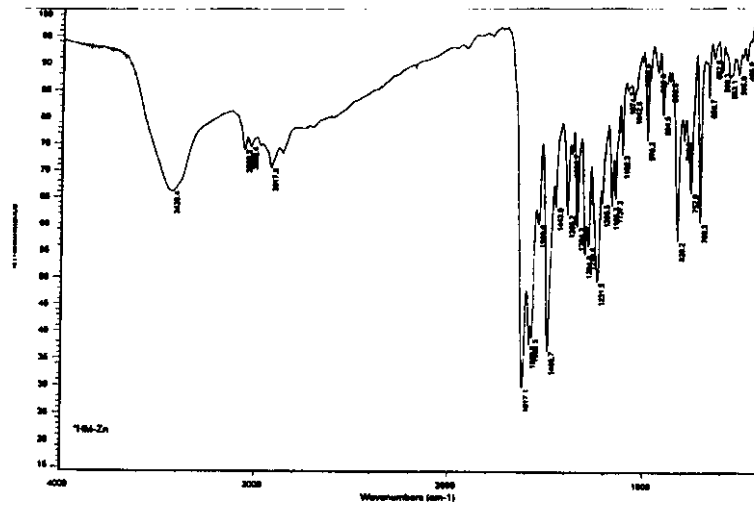
Calixsalen-Co (4b)



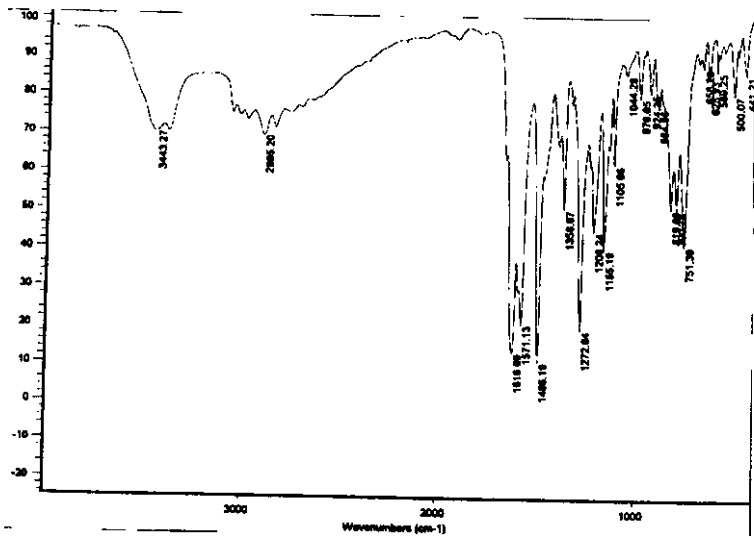
Calixsalen-Cu (4d)



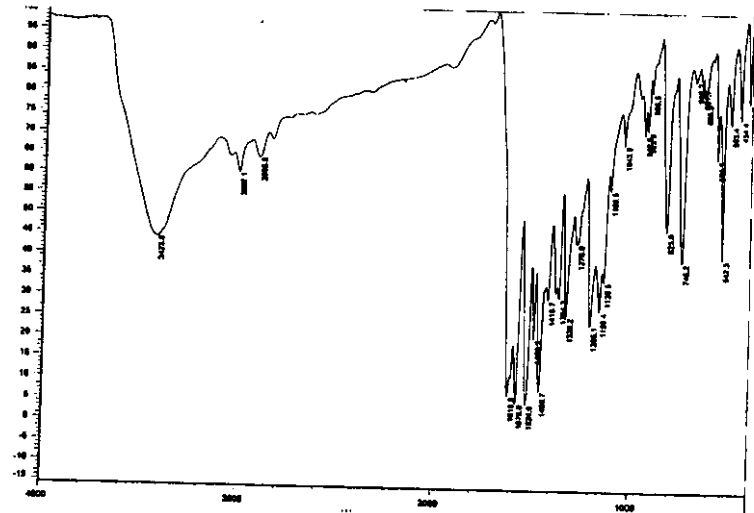
HC-Cu (5a)



HM-Zn (6c)

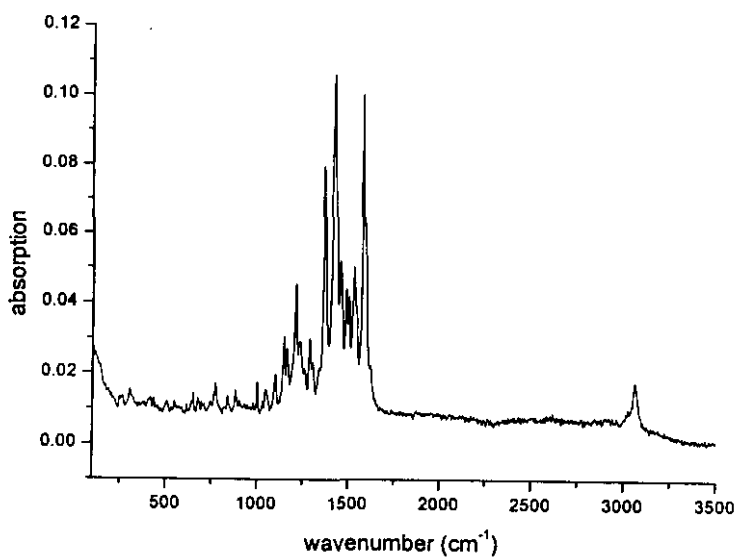


Ph-Ligand (8)

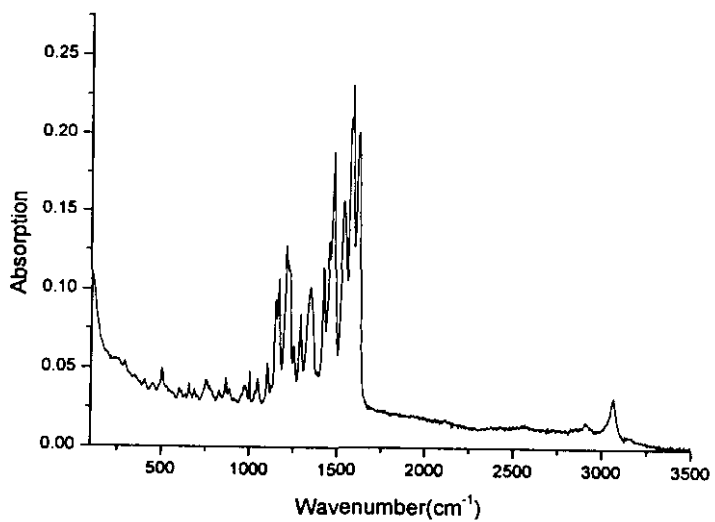


Ph-Ni (8c)

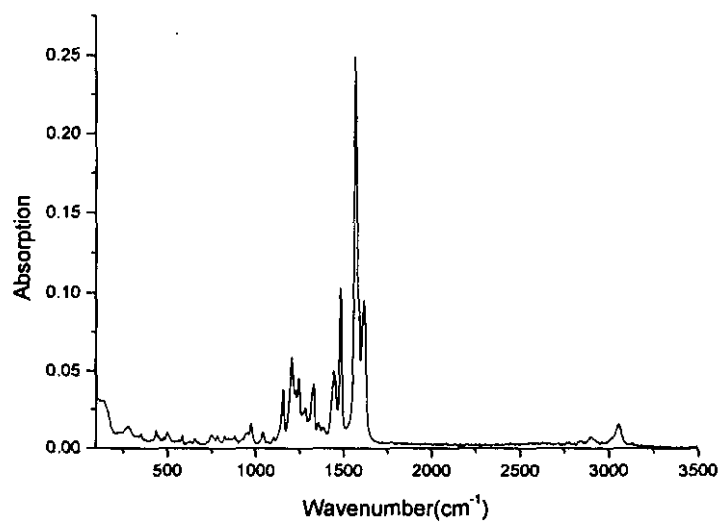
附录3 配合物的 Raman 光谱



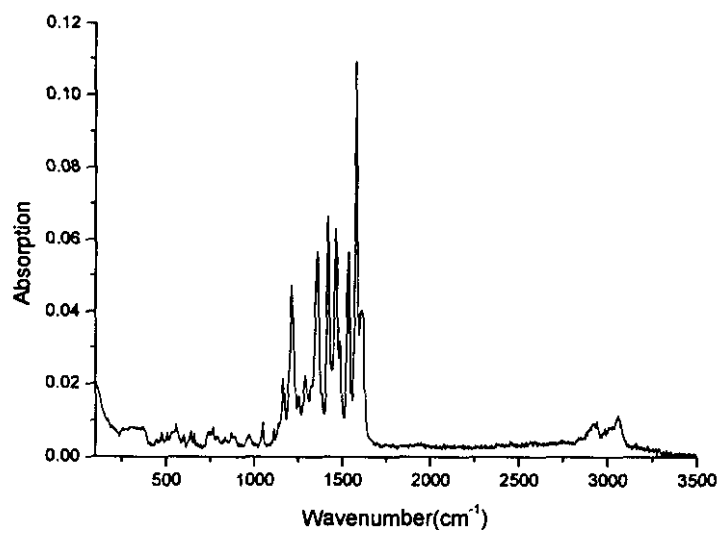
HC-Ni (5b)



HC-Zn (5c)



Ph-Ligand (8)



Ph-Fe (8a)

参考文献

1. 佩林, D.D.; 阿马里戈, W.L.F.; 佩林, D.R. 时雨译, *实验室化学药品的提纯方法*, 化学工业出版社, 1987年, 第二版
2. a. Zhang, W.; Leoback, J. L.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2801.
b. Irie, R.; Noda, K.; Ito, Y.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7345.
3. a. Minakata, S.; Ando, T.; Nishimura, M.; Ryu, I.; and Komatsu, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 3392.
4. Fukata, T.; Katsuki, T. *Synlett.* **1995**, 825
5. a. Tokunaga, M.; Larrow, J. F.; Kakiuchi, F.; Jacobsen, E. N. *Science* **1997**, 277, 936
b. Konsler, R.; Karl, J.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10780.
c. Jacobsen, E. N. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 421.
6. Schans, S.E.; Branalt, J.; and Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 403
7. a. Smith, D. R.. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 164, 575
b. Jones, M. M. *J. Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 289
8. a. Kirby, A. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 707.
9. Li, Z. M.; Jablonski, C. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2456.
10. Galsbol, F.; Steenbol, P.; and Sondergaard, S. *Acta Chem. Scan.* **1972**, 26, 3605.
11. a. Larrow, J. F.; and Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem.* **1939**, 59, 1994.
b. Zhang, W.; Jacobsen, E.N. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2296
12. Svenstrup, N.,; Bogevig, A.; Hazell, R.G. et al. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1999**, 1559
13. Kureshy, R.I.; Khan, N.H.; Abdi, S. H.R.; et al *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42., 2915
14. Marvel, C. S.; Tarköy, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 6000.
15. Li, Z. M.; Jablonski, C. *Chem. Commun.* **1999**, 1531.
16. Leung, W.H.; Chan, E.Y.Y.; Chow, E.K. F. et al. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1996**, 1229
17. 尤田耙 编著, *手性化合物的现代研究方法*, 中国科学技术大学出版社, **1993**, 合肥
18. Smith, H.E.; Neergaard, J.R.; Burrows, E.P. et al. *J. Am. Chem. Soc.*; **1974**, 96, 2908
19. Tinoco, I. Jr.; *Advan. Chem. Phys.* **1962**, 4, 113
20. Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 627.
21. Downing, R. S.; and Urbach, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5977.
22. Wojtczak, A.; Szlyk, E.; Jaskolski, M.; and Larsen, E. *Acta Chem. Scan.* **1997**, 51, 274
23. Schellman, J. A. *Acc. Chem Res.* **1968**, 1, 144
24. Fujita, J.; and Shimura, Y, in " *Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds*," Nakamoto, K and McCarthy, P. J.; Ed., John Wiley and Sons, New York, N. Y., **1968**, Chapter 3.
25. Masakasu, H.; Masakasu, K.; Kiyohiko, N.; Setsuo, K.; and Yuzo, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 2549.
26. Kahn O, *Adv. Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 179
27. An H, Bradshaw J.S, Izatt R.M, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 543
28. a. 唐婷, 龚钰秋, *无机化学学报* **2001**, 17 (5), 745
b. 李五聚, 史瓚, 李时银, 汤俊明, *无机化学学报*, **2000**, 16 (3), 510
29. a. Chang S, Heid R. M, Jacobsen E. N., *Tetrahedron Lett.*, **1994.**, 35, 669
30. a. 杜向东, 俞贤达, *高等学校化学学报* **1997**, 18 (4), 567

- b. Du Xiang-Dong, YU Xian-Da., *J. Poly. Sci, Part A: Poly. Chem.* **1997**, **35**, 3249
31. Atkins, Roslyn.; Brewer, Greg.; Kokot, Ernest. et al. *Inorg. Chem.* **1985**, **24**, 127
32. a. Pietikainen, P.; Haikaranen., A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, **180**, 59
b. 陈红卫, *南开大学博士毕业论文*, **1994**
33. a. Maclachlan M. J, Park M. K, Thompson L. L, *Inorg. Chem.* **1996**, **35**, 5492
b. Janssen K. B.M, Laquiere I, Dehaen w, et al, *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, **8**, 3481
34. a. 郭立俊, 嵇天浩, 李长春, et al *光谱学与光谱分析*, **2001**, **21** (3), 317
b. 朱自莹, 顾仁敖, 陆天虹, *拉曼光谱在化学中的应用*, 东北大学出版社, **1998**
35. a. Felicio R. C, Cavalheiro E. T. G, Dockal E. R., *Polyhedron* **2001**, **20**, 261
b. 史卫良, 陈德余, 吴清洲, *无机化学学报*, **1999**, **15** (6), 761
36. 姚克敏, 吴静, 徐青, et al, *化学学报* **2001**, **59** (3), 417

第三章 光学活性金属钴配合物的合成, 晶体结构及谱学性质

引言

四齿 Schiff base 配体的金属钴配合物在有机分子的氧化反应中是非常有用的催化剂^[1]。钴配合物在不对称催化反应中,几何结构和还原电势影响它的对映体选择性^[2]。可逆氧化性质是与还原电势 Co(III)/Co(II)密切相关的。另外,金属钴配合物也广泛地用于模拟钴氨(B₁₂)酶^[3]、双氧携带剂^[4]、氧活化剂^[5]和对映体选择性还原剂^[6]等方面。Schiff base 钴配合物与两个氨基在轴向位置配位已经被用于生物实验的抗菌试剂^[7]。由此可见,这类配合物的合成和提高催化活性在配位化学的研究进展中起着重要作用。本文设计合成和表征了含有光学活性的 Salen 类配体的金属钴配合物,这些配合物是以咪唑和取代咪唑分子作为轴向配位基团的六配位化合物,并解析了其中的三个单晶结构。

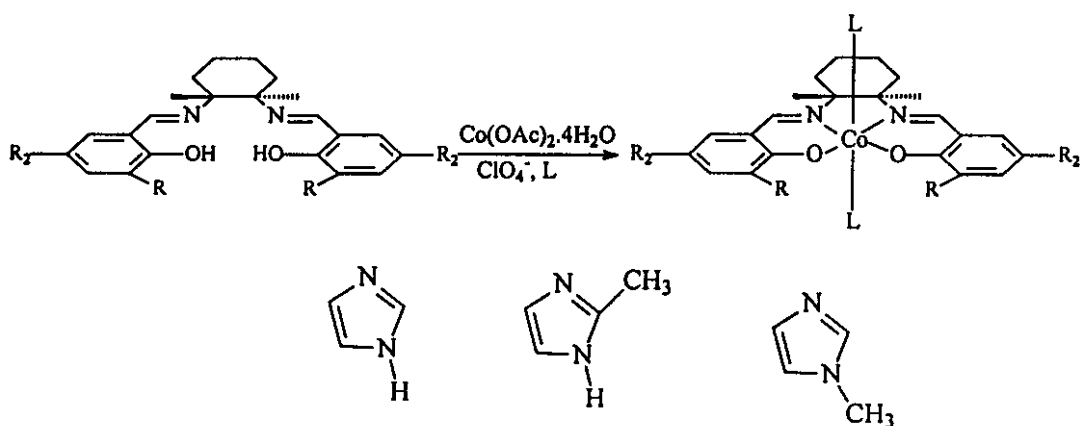
§3.1 实验部分

§3.1.1 仪器与测试条件

取尺寸大小合适的晶体用于单晶结构分析,晶体衍射数据在 Bruker-Smart 1000 CCD 衍射仪上收集,采用石墨单色化 MoK α 射线 ($\lambda=0.71073\text{\AA}$),以 ω 扫描方向在 θ 为 $0-25^\circ$ 范围内收集点,全部数据均利用 Lp 因子及 SADABS 半经验吸收方法校正。晶体结构由直接法解出,大部分氢原子从傅立叶电子云图得到,少部分由理论加氢得到。结构修正采用最小二乘法。

Beckman DU-8B 紫外-可见光谱分光光度计(二氯甲烷为溶剂);Mercury Vx300 核磁共振仪, TMS (四甲基硅烷)作为内标, CD₃OD 作溶剂; JASCO-715 型圆二色光谱仪(二氯甲烷为溶剂); Bio-Rad 135 傅立叶变换红外光谱仪 ($4000-400\text{cm}^{-1}$), KBr 压片; C、H、O 元素分析在 Perkin-Elementer 240 元素分析仪上进行。

§3.1.2 合成路线



配体(L) a.咪唑(Im) b.2-甲基咪唑(2-MeIm) c.1-甲基咪唑(MeIm)

- 1a. $R_1 = R_2 = H$, $L = \text{Im}$, 1b. $R_1 = R_2 = H$, $L = 2\text{-MeIm}$, 1c. $R_1 = R_2 = H$, $L = \text{MeIm}$,
 2a. $R_1 = H$, $R_2 = \text{OMe}$, $L = \text{Im}$, 2b. $R_1 = H$, $R_2 = \text{OMe}$, $L = 2\text{-MeIm}$,
 2c. $R_1 = H$, $R_2 = \text{OMe}$, $L = \text{MeIm}$,
 3a. $R_1 = R_2 = t\text{-Bu}$, $L = \text{Im}$, 3b. $R_1 = R_2 = t\text{-Bu}$, $L = 2\text{-MeIm}$,
 3c. $R_1 = R_2 = t\text{-Bu}$, $L = \text{MeIm}$.

图 3.1.1 Co 配合物的合成路线

§3.1.3 配体及配合物的合成

配体 1(Salen), 2(MeO-Salen), 3 (t-Bu-Salen)合成方法及表征在第二章中已介绍过。配合物的合成方法按照文献[7b,8]进行。

1. 配合物 1a{Co(Salen)(Im)₂}ClO₄的合成

向装有配体 1 (0.1732g, 0.5mmol), Im (咪唑) (0.115g, 1.6mmol) 的烧瓶中加入 6mL 乙醇, 搅拌溶解, 再加入 30mg 氢氧化钠 (溶于 1.5ml 乙醇), 加入 Co(OAc)₂·4H₂O(0.1360g), 溶液由黄色变为红色, 搅拌 8 小时, 有少量固体生成, 加入 NaClO₄ (0.41g) 与 7ml 乙醇溶液。继续搅拌 2 小时, 停止反应, 过滤, 得深红色沉淀, 用甲醇和二氯甲烷溶液重结晶, 产品 0.21g, 产率 75.5%。Anal. (Found) %, For, C₂₆H₂₈O₂N₆Co₁ClO₄·CH₃OH, C, 50.12 (49.86); H, 4.95 (5.32); N, 12.99 (12.65)。FT-IR, (KBr 压片)(cm⁻¹), 3142(w, Im ring); 3050(w, Ar-H); 2938 (m), 2860(w) (H-C-H); 1633(vs, C=N); 1602 (s), 1537(m) (Ar, C=C); 1453(vs, Ar-H); 1320(s, C-N), 1246(s, Ar C-C), 1089 (vs), 624(s) (ClO₄); 567(m)(M-N); 498(m), 470(w)(M-O)。CD (CH₂Cl₂) (λ/nm(Δε/M⁻¹·cm⁻¹), 527(+59.8); 405(-95.7); 353(-16.9); 323(-37.6); 299 (-26.6); 284(-31.9)。

UV-vis (CH_2Cl_2) (λ/nm) ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) .393.0 (6495); 288.2 (10635)。

2. 配合物 1b $\{\text{Co}(\text{Salen})(2\text{MeIm})_2\}\text{ClO}_4$ 的合成

方法同 1 相同, 用 2-甲基咪唑 (2MeIm) 合成 $\{\text{Co}(\text{Salen})(2\text{MeIm})_2\}\text{ClO}_4$, 得到深黄褐色的固体, 用三氯甲烷和甲醇 (体积比 1:1) 重结晶, 产率 62.1%, 元素分析 Anal. (Found) %, for $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_6\text{Co}_1\cdot\text{ClO}_4\cdot\text{CHCl}_3$, C, 45.67(45.66); H, 4.33(4.30); N, 11.02(10.57)。 $^1\text{HNMR}(\text{CD}_3\text{OD})$, (ppm) δ 8.042(s,2H,CH=N); 7.364-7.294 (d, H, Imring); 7.270-7.242 (t, 4H, Ar-H) 7.133-7.105(m,2H,Imring); 6.893-6.691(s,3H,Ar-H); 6.579-6.532(m,2H,Ar-H); 6.402 (s, 2H, Imring); 3.568(s,2H, chiral H); 2.912-2.875(d, 2H,CH₂); 2.365 (s, 6H, CH₃); 1.997-1.551(m,6H,CH₂)。FT-IR, (KBr 压片)(cm^{-1}), 3130(w, Im ring); 3047(w, Ar-H); 2927 (m), 2865(w)(H-C-H); 1625(vs, C=N); 1601 (s), 1568, 1534(m)(Ar, C=C); 1451(vs, Ar-H); 1350 (m), 1318(s) (C-N), 1247(s, Ar C-C), 1108 (vs), 623(s) (ClO_4^-); 567(m)(M-N); 470(m), 425(w)(M-O)。CD ($\lambda/\text{nm}(\Delta\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$) ($\lambda/\text{nm}(\Delta\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$), 542(+104); 425(-156.7); 374(6.95); 320(-82.6)。UV-vis (CH_2Cl_2) (λ/nm) ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 398.4 (12804); 289.2 (16609)。

3. 配合物 1c $\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{MeIm})_2\}\text{ClO}_4$ 的合成

合成方法同 1a, 1b 类似, 用 1-甲基咪唑 (MeIm) 合成 $\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{MeIm})_2\}\text{ClO}_4$, 用甲醇与二氯甲烷重结晶, 得深红色微晶, 产率 55%, 取微晶固体溶于甲醇和二氯甲烷再次重结晶, 置于冰箱中一周左右, 得到红色透明四方的单晶颗粒。Anal. (Found) %, for $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_6\text{Co}_1\cdot\text{ClO}_4\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, C, 47.90(47.93); H, 4.32(4.40); N, 11.56(11.55)。FT-IR, (KBr 压片)(cm^{-1}), 3145, 3132(m, Im ring); 3056(w, Ar-H); 2936, 2861(w, H-C-H); 1632(vs, C=N); 1601, 1540(s, Ar, C=C); 1452(vs, Ar-H); 1348(m, C-N), 1318(s, Ar C-C), 1244(m, C-O); 1098(vs, ClO_4^-); 622(s), 567(m)(M-N); 470(m), 458(w)(M-O)。 $^1\text{HNMR}(\text{CD}_3\text{OD})$, δ 8.161(s,2H,CH=N); 7.460-7.450(d,2H, Imring); 7.432-7.327(m,2H,Imring); 7.208-7.179(d,2H,Ar-H); 6.960 (s,2H,Ar-H); 6.679-6.630(m,4H,Ar-Hring); 3.624(s,6H,CH₃); 3.421-3.406(d,2H, chiral H); 3.010-2.968(d,2H,CH₂); 2.068-1.566(m,6H,CH₂)。CD (CH_2Cl_2) ($\lambda/\text{nm}(\Delta\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$), 534(+59.28); 413(-108.3);

363(-1.78); 330(-57.35); 298(-35.18)。UV-vis (CH_2Cl_2) (λ/nm) ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) .394.4 (24362), 288.4 (44785)。

4. 配合物 **2a**{Co(MeO-Salen)(Im)₂}ClO₄ 的合成

向配体 **2** (MeO-Salen, 0.19g, 0.5mmol), 咪唑 (0.11g, 1.5mmol) 加入 10mL 甲醇溶液, 溶解, 加入 27mg NaOH (溶于 2.5mL 甲醇), 搅拌 1 小时, 加入 Co(OAc)₂·4H₂O (0.1330g), 溶液颜色由黄色变为深红色, 反应 18 小时, 加入 NaClO₄·H₂O (0.15g) 及 5mL 甲醇, 立即有深红色沉淀生成, 继续搅拌 3 小时, 过滤, 得粗产品, 用二氯甲烷和甲醇重结晶。产率 56.3%, Anal. (Found) %, for C₂₈H₃₂O₄N₆Co₁·ClO₄·CH₂Cl₂, C, 45.81(45.93); H, 4.48(4.30); N, 11.06(11.44). ¹HNMR(CD₃OD), δ 8.192(s, 2H, CH=N)。FT-IR, (KBr 压片)(cm⁻¹), 3242 (w), 3146(m, Im ring); 3056(w, Ar-H); 2939 (m), 2861, 2836(w) (H-C-H); 1632(vs, C=N); 1537(s, Ar, C=C); 1471(vs), 1427 (m) (Ar-H); 1339 (w), 1313(s) (C-N); 1293(m), 1260(s) (Ar C-C); 1220(s, C-O); 1089(vs), 623 (s) (ClO₄); , 551(m)(M-N); 499(m), 469(w)(M-O)。CD (CH_2Cl_2) (λ/nm) ($\Delta\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 544(+19.31); 437(-37.77); 377(-5.35); 339(-11.25); 304(-3.19); 270(-24.81)。UV-Vis(CH_2Cl_2). (λ/nm) ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 432.2 (26017), 285.6 (49203)。

5. 配合物 **2b**{Co(MeO-Salen)(2MeIm)₂}ClO₄ 的合成

用乙醇为溶剂, 2-甲基咪唑为反应试剂, 类似 **2a** 的合成方法, 合成配合物 {Co(MeO-Salen)(2MeIm)₂}ClO₄, 得到深红色固体, 用乙醇和二氯甲烷重结晶, 产率 58%, 元素分析 Anal. (Found) %, for C₃₀H₃₆O₄N₆Co₁·ClO₄·CH₂Cl₂, C, 47.24(47.33); H, 4.83(5.10); N, 10.67(11.89)。¹HNMR(CD₃OD), δ 8.054(s, 2H, CH=N); 7.016-7.008 (d, 3H, Ar-H); 6.986-6.948(t, 3H, Ar-H); 6.857 (s, 4H, Imring); 6.454(s, 2H, Imring); 3.733(s, 6H, OCH₃); 3.604(d, 2H, chiralH); 2.950-2.912(d, 2H, CH₂); 2.421 (s, 6H, CH₃); 2.068-1.593(m, 6H, CH₂)。FT-IR, (KBr 压片)(cm⁻¹), 3119(m, Im ring); 3052(w, Ar-H); 2938, 2862(w, H-C-H); 1630(vs, C=N); 1571, 1540(s, Ar, C=C); 1468(vs, Ar-H); 1358(m, C-N), 1294(s, Ar C-C); 1223(m, C-O); 1108(s), 623(s) (ClO₄); 553(m)(M-N); 471(m), 421(w)(M-O)。CD (CH_2Cl_2) (λ/nm) ($\Delta\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 578(+8.72); 457(-16.92); 389(-2.17);

347(-8.47); 323(-6.89); 276(-15.49). UV-vis (CH_2Cl_2) (λ/nm) ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 416.2 (12638); 288.4 (58969)。

6. 配合物 **2c**{Co(MeO-Salen)(MeIm)₂}ClO₄ 的合成

合成方法类似与 **2a** 的过程, 用甲醇做溶剂, 利用 1-甲基咪唑合成 **2c**{Co(MeO-Salen)(MeIm)₂}ClO₄, 产率 60.5%, 用二氯甲烷和甲醇重结晶, 一周后有深红色透明的单晶生成。Anal. (Found) %: For $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_6\text{Co}_1\cdot\text{ClO}_4\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, C, 47.24(47.32); H, 4.83(4.91); N, 11.67(10.57). FT-IR, (KBr 压片)(cm^{-1}), 3137(m, Im ring); 3055(w, Ar-H); 2938(m), 2862(w), 2835(w)(H-C-H); 1630(vs, C=N); 1537(s, Ar, C=C); 1470(vs)1462(m)(Ar-H); 1348(w, C-N), 1314, 1296(s, Ar C-C), 1219(s, C-O); 1097(vs), 622(s)ClO₄⁻; 551(w) (M-N); 496(w), 470(w)(M-O). ¹HNMR(CD₃OD), δ 8.085(s, 2H, CH=N); 7.372(s, 2H, Imring); 7.097-7.066(d, 2H, Imring); 7.000-6.989(t, 2H, Ar-H); 6.923- 6.907 (d, 4H, Ar-H); 6.604-6.595(s, 2H, Imring); 3.738(s, 6H, OCH₃); 3.591 (s, 6H, CH₃); 3.314 (d, 2H, chiralH); 2.959- 2.916(d, 2H, CH₂); 2.068-1.593(m, 6H, CH₂). CD(CH_2Cl_2) (λ/nm) ($\Delta\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). 567(+13.28); 444(-32.48); 381(-2.32); 339(- 10.78); 314(-6.57); 254(-4.16); 240(-6.18). UV-vis (CH_2Cl_2) (λ/nm) ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 429.2 (7924), 286.2 (27295)。

7. 配合物 **3a**{Co(t-Bu-Salen)(Im)₂}ClO₄ 的合成

t-BuSalen 配体 (0.281g, 0.5mmol), Im (0.13g, 1.5mmol) 溶于 10mL 甲醇溶液中, 加入 30mgNaOH 的甲醇 (2ml) 溶液, 搅拌 30min, 向反应液中加入 Co(OAc)₂·4H₂O(0.125g, 0.5mmol), 立即有紫色沉淀形成, 继续搅拌, 溶液变为暗红色, 反应进行 4 小时后加入 NaClO₄·H₂O (0.17g) 及 7mL 甲醇, 继续搅拌过夜, 有深红色沉淀生成。过滤, 重结晶, 产率 42.6%, Anal. (Found) %, For, $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{O}_2\text{N}_6\text{Co}_1\cdot\text{ClO}_4\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, C, 55.87(55.58); H, 6.71(6.91); N, 9.10(9.45). FT-IR, (KBr 压片)(cm^{-1}), 3157(w, Im ring); 3039(w, Ar-H); 2952(s), 2906(m), 2866(m)(H-C-H); 1626(vs, C=N); 1545, 1527(w, Ar, C=C); 1458(m), 1436(s) (Ar-H); 1386, 1361(w, C-N), 1325(s, Ar C-C), 1255(s, C-O); 1106(s), 624(m) (ClO₄⁻), 541(m)(M-N); 495(m), 473(m)(M-O). (CH_2Cl_2) ¹HNMR(CD₃OD) (ppm),

δ 8.105 (s,2H,CH=N); 7.417-7.408(d,2H,Im ring); 7.301(s,2H,Imring); 7.297 - 7.292 (d,2H,Ar-H); 7.265-7.257(m,4H,Imring); 6.907-6.901(d,2H,Ar-H ring); 6.515(s,2H, Im ring); 3.201(s,2H,chiralH); 2.978(d,2H,CH₂); 2.061-1.472 (m,6H,CH₂); 1.370(s, 9H,t-Bu); 1.317(s,9H,t-Bu). **CD** (CH₂Cl₂) (λ /nm($\Delta \epsilon$ /M⁻¹·cm⁻¹)). 550(+25.5), 431(-113.9); 377(-1.99); 340(-18.9); 306(-17.3); 280(-6.24); 262(-13.14). **UV-vis** (CH₂Cl₂) (λ /nm) (ϵ /M⁻¹·cm⁻¹), 425.4 (4386); 290.0 (17453)。

8. 配合物 **3b**{Co(t-Bu-Salen)(2MeIm)₂}ClO₄ 的合成

以乙醇作溶剂, 与 **3a** 的合成方法相同, 用 2-甲基咪唑合成 **3b**{Co(t-Bu-Salen)(2MeIm)₂}ClO₄; 得到深红色产物, 产率 68%, Anal. (Found) %, for C₄₄H₆₄O₂N₆Co₁·ClO₄·, C, 60.94(60.58); H, 7.39(7.64); N, 9.69(9.16). **FT-IR**, (KBr 压片)(cm⁻¹), 3132(w, Im ring); 3052(w, Ar-H); 2961(s), 2935(m), 2864(m)(H-C-H); 1630(vs, C=N); 1593(w, Ar, C=C); 1468(w), 1438(s)(Ar-H); 1390(w, C-N), 1361(s), 1303(m)(Ar C-C), 1270(m), 1240(w)(C-O); 1085 (s,ClO₄·); 664(w, M-N); 424(m, M-O). **CD** (CH₂Cl₂) (λ /nm($\Delta \epsilon$ /M⁻¹·cm⁻¹))635 (6.42); 431 (-8.0); 390 (-3.36); 341 (-6.61); 300 (-4.28); 275 (-7.10); 230 (2.54)。 **UV-vis** (CH₂Cl₂) (λ /nm) (ϵ /M⁻¹·cm⁻¹)408.2 (450); 287.4 (1100)。

9. 配合物 **3c**{Co(t-Bu-Salen)(MeIm)₂}ClO₄ 合成

利用合成 **3a** 的方法, 反应时间为 20 小时, 加入 NaClO₄·H₂O 后, 再反应 5 小时, 得到红褐色沉淀, 用甲醇, 二氯甲烷重结晶, 得到针状晶体, 产率 64%, 再次用二氯甲烷, 甲醇溶解, 置于冰箱, 自然挥发 3 天后得到四方透明的红色单晶,, Anal. (Found) %, for C₄₄H₆₄O₂N₆Co₁·ClO₄·, C, 60.94(60.23); H, 7.39(6.78); N, 9.69(9.74). **FT-IR**, (KBr 压片)(cm⁻¹), 3159(m, Im ring); 3039(w, Ar-H); 2952(s), 2907(m), 2867(w)(H-CH); 1628(vs, C=N); 1528(s, Ar, C=C); 1458(w), 1436(s)(Ar-H); 1340(m, C-N); 1361(m),1324(s)(Ar C-C); 1255(s), 1238(m)(C-O); 1097, 622(s,ClO₄·);, 569(m)(M-N); 496(m), 474(m)(M-O). ¹HNMR(CD₃OD), δ 8.129(s,2H,CH=N); 7.465-7.457(d,2H,Im ring); 7.298-7.290(d,2H,Im ring);

7.251(s,2H,Ar-H) ; 6.916(s,2H,Ar-H) ; 6.536-6.526(t,2H,2H,Im ring) ;
 3.586(s,6H,CH₃); 3.303-3.275(m,2H,chiral H); 3.025-2.984(d,2H,CH₂); 2.087-
 1.508(m,6H,CH₂). 1.441(s,9H,t-Bu); 1.361(s,9H,t-Bu). CD (CH₂Cl₂) (λ/nm(Δε
 /M⁻¹·cm⁻¹). 556(+)(46.98), 433(-)(113.9); 380(-)(0.76); 341(-)(39.0); 320(-)(28.99);
 308(-)(34.3)。UV-vis (CH₂Cl₂) (λ/nm) (ε/M⁻¹·cm⁻¹)424.4 (1752); 290.8 (1960)

§3.2 SalenCo 配合物晶体结构参数及结构描述

在各种 Salen 金属配合物中, SalenCo 配合物由于其在不对称催化, 电催化, 模拟生物酶都有广泛的应用而受到研究者青睐。在各种 SalenCo 配合物的应用中, 轴向配位问题是不可忽视的, 它可以提高反应的对映体选择性等诸多的优点引起了人们的兴趣。本文解析了三种六配位 SalenCo 的单晶结构。

§ 3.2.1 配合物 1c, 2c, 3c 晶体结构参数

§ 3.2.1.1 晶胞参数和结构校正数据

表 3.2.1 1c{Co(Salen)(MeIm)₂}ClO₄·CH₃OH 晶胞参数和结构校正数据

Empirical formula	C _{28.50} H ₃₄ Cl Co N ₆ O _{6.50}
Formula weight	659.00
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å (MoKα)
Crystal system, space group	Orthorhombic, P2(1)2(1)2(1)
Unit cell dimensions	a = 9.306(3) Å α = 90° b = 16.174(5) Å β = 90° c = 20.566(6) Å γ = 90°
Volume	3095.4(15) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.414 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.693 mm ⁻¹
F(000)	1372
Crystal size	0.30 x 0.25 x 0.20 mm
Theta range for data collection	2.35 ≤ θ ≤ 25.02 °
Reflections collected / unique	12757 / 5408 [R(int) = 0.0860]
Completeness to theta = 25.02	98.8 %
Max. and min. transmission	0.8738 and 0.8190

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5408 / 0 / 387
Goodness-of-fit on F^2	0.974
R indices (all data)	$R1 = 0.1194$, $wR2 = 0.1317$
Largest diff. peak and hole	0.613 and -0.339 e.Å ⁻³

表 3.2.2 配合物 $2c\{\text{Co}(\text{MeO-Salen})(\text{MeIm})_2\}\text{ClO}_4$ 晶胞参数和结构校正数据

Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Cl Co N}_6\text{O}_6$
Formula weight	703.03
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, $P2(1)2(1)2(1)$
Unit cell dimensions	$a = 8.915(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 16.302(5)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 24.809(8)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	3606(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.295 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.603 mm ⁻¹
$F(000)$	1464
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.08 mm
Theta range for data collection	$2.50 \leq \theta \leq 25.02^\circ$
Reflections collected / unique	14695 / 6272 [$R(\text{int}) = 0.1622$]
Completeness to $\theta = 25.02$	98.5 %
Max. and min. transmission	0.9534 and 0.8399
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6272 / 0 / 416
Goodness-of-fit on F^2	0.958
R indices (all data)	$R1 = 0.2063$, $wR2 = 0.1745$
Absolute structure parameter	0.01(3)
Extinction coefficient	0.0138(9)
Largest diff. peak and hole	0.430 and -0.341 e Å ⁻³

表 3.2.3 配合物 $3c\{\text{Co}(\text{t-Bu-Salen})(\text{MeIm})_2\}\text{ClO}_4$ 晶胞参数和结构校正数据

Empirical formula	$\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{Cl Co N}_6\text{O}_6$
Formula weight	867.39
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å

Crystal system, space group	Orthorhombic, P2(1)2(1)2(1)
Unit cell dimensions	a = 9.947(5) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 15.407(7) Å $\beta = 90^\circ$ c = 31.812(14) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	4875(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.182 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.455 mm ⁻¹
F(000)	1848
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.15 mm
Theta range for data collection	1.84 $\leq \theta \leq$ 25.02 °
Reflections collected / unique	19842 / 8489 [R(int) = 0.0657]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8489 / 0 / 523
R indices (all data)	R1 = 0.1060, wR2 = 0.1689
Goodness-of-fit on F ²	1.051
Absolute structure parameter	0.02(2)
Largest diff. peak and hole	0.823 and -0.415 e.Å ⁻³

§3.2.2.2 配合物 1c, 2c, 3c, 的分子结构图及分数坐标数

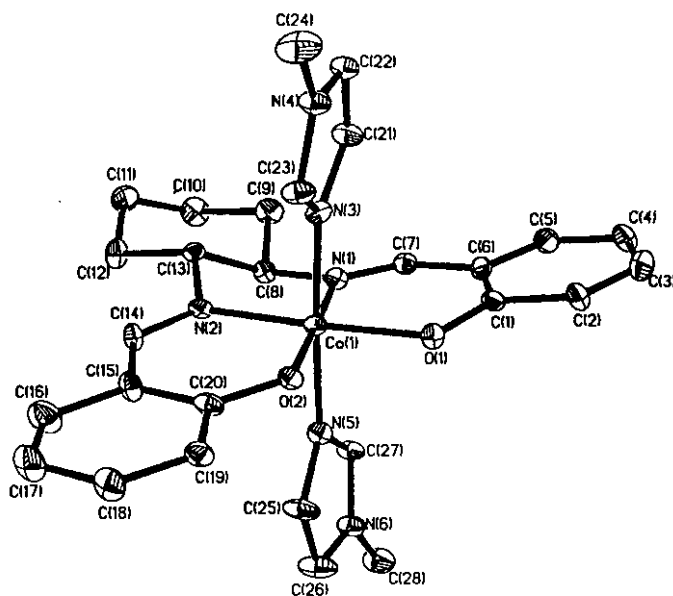


图 3.2.1 配合物 1c{Co(Salen)(MeIm)₂}ClO₄·CH₃OH 的分子结构

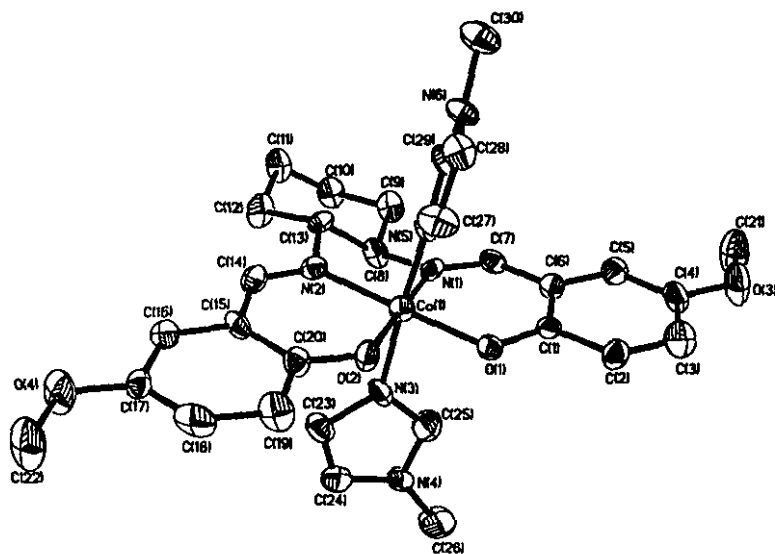


图 3.2.2 配合物 $2c\{Co(MeO-Salen)(MeIm)_2\}ClO_4$ 的分子结构

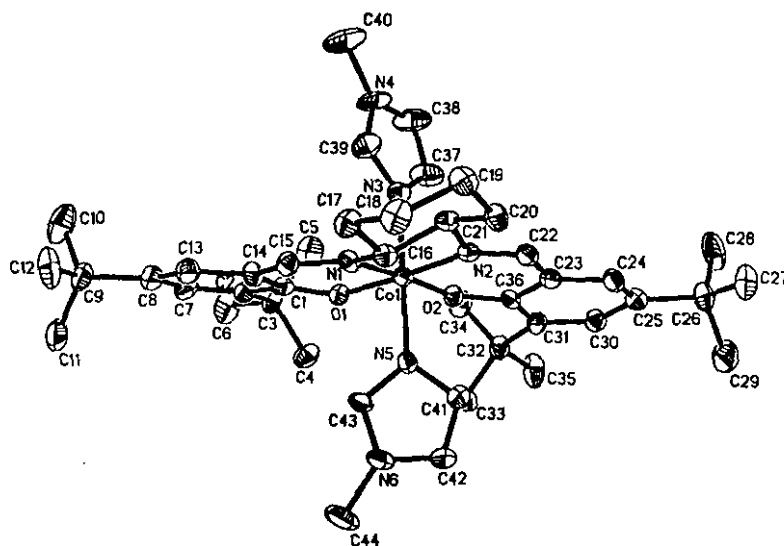


图 3.2.3 配合物 $3c\{Co(t-Bu-Salen)(MeIm)_2\}ClO_4$ 的分子结构

表 3.2.4 配合物 $1c\{Co(Salen)(MeIm)_2\}ClO_4 \cdot CH_3OH$ 部分原子的分数坐标及温度因子

Atom	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
Co(1)	0.0778(1)	0.8375(1)	0.1465(1)	0.028(1)
O(1)	0.0962(4)	0.7211(3)	0.1393(2)	0.035(1)
O(2)	0.2521(4)	0.8432(3)	0.1000(2)	0.031(1)
N(1)	-0.0951(5)	0.8334(4)	0.1946(2)	0.030(1)
N(2)	0.0546(5)	0.9537(3)	0.1493(2)	0.027(1)
N(3)	-0.0242(5)	0.8344(4)	0.0643(2)	0.030(1)
N(4)	-0.0630(6)	0.8304(4)	-0.0407(2)	0.042(1)

N(5)	0.1878(5)	0.8331(4)	0.2278(2)	0.035(1)
N(6)	0.2495(6)	0.8049(4)	0.3280(2)	0.041(2)
C(1)	-0.0040(6)	0.6669(5)	0.1528(3)	0.035(2)
C(2)	0.0128(7)	0.5853(4)	0.1294(3)	0.041(2)
C(3)	-0.0826(9)	0.5255(4)	0.1443(4)	0.054(2)
C(4)	-0.2014(9)	0.5423(5)	0.1828(4)	0.061(2)
C(5)	-0.2234(7)	0.6217(5)	0.2059(3)	0.045(2)
C(6)	-0.1286(7)	0.6849(4)	0.1894(3)	0.035(2)
C(7)	-0.1629(7)	0.7668(5)	0.2112(3)	0.034(2)
C(8)	-0.1400(7)	0.9150(4)	0.2198(3)	0.033(2)
C(9)	-0.3007(7)	0.9255(5)	0.2344(3)	0.046(2)
C(10)	-0.3284(8)	1.0139(5)	0.2581(4)	0.054(2)
C(11)	-0.2721(8)	1.0788(5)	0.2108(4)	0.053(2)
C(12)	-0.1166(7)	1.0663(4)	0.1917(3)	0.041(2)
C(13)	-0.0945(7)	0.9776(4)	0.1687(3)	0.029(2)
C(14)	0.1461(7)	1.0089(4)	0.1325(3)	0.036(2)
C(15)	0.2839(7)	0.9907(4)	0.1033(3)	0.037(2)
C(16)	0.3732(8)	1.0581(5)	0.0872(4)	0.061(2)
C(17)	0.4986(8)	1.0483(6)	0.0543(4)	0.058(2)
C(18)	0.5432(8)	0.9689(5)	0.0390(3)	0.049(2)
C(19)	0.4613(6)	0.9016(5)	0.0552(3)	0.036(2)
C(20)	0.3282(7)	0.9100(5)	0.0878(3)	0.035(2)
C(21)	-0.1684(7)	0.8158(5)	0.0524(3)	0.043(2)
C(22)	-0.1920(8)	0.8146(4)	-0.0128(3)	0.038(2)
C(23)	0.0345(7)	0.8432(5)	0.0064(3)	0.041(2)
C(24)	-0.0383(8)	0.8352(6)	-0.1113(3)	0.067(2)
C(25)	0.3336(7)	0.8411(6)	0.2345(3)	0.051(2)
C(26)	0.3713(8)	0.8279(6)	0.2959(3)	0.061(2)
C(27)	0.1452(7)	0.8094(4)	0.2863(3)	0.038(2)
C(28)	0.2393(8)	0.7808(5)	0.3966(3)	0.065(2)
Cl(1)	0.2011(2)	0.2826(1)	0.1005(1)	0.057(1)
O(3)	0.1470(8)	0.3615(4)	0.1197(3)	0.110(3)
O(4)	0.3393(7)	0.2738(6)	0.1244(5)	0.152(4)
O(5)	0.1964(11)	0.2714(6)	0.0359(3)	0.171(4)
O(6)	0.1141(7)	0.2217(5)	0.1307(4)	0.129(3)
C(29)	0.9530(20)	0.0601(13)	0.9870(9)	0.085(6)
O(7)	0.8664(17)	0.0254(11)	0.9401(7)	0.124(5)

表 3.2.5 配合物 $2c\{\text{Co}(\text{MeO-Salen})(\text{MeIm})_2\}\text{ClO}_4$ 部分原子的分数坐标及温度因子

Atom	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
Co(1)	0.1365(1)	0.9720(1)	0.8672(1)	0.040(1)
N(1)	-0.0580(7)	0.9662(5)	0.8371(3)	0.034(2)
N(2)	0.1335(8)	1.0845(5)	0.8448(3)	0.042(2)
N(3)	0.0479(9)	0.9973(5)	0.9364(3)	0.048(2)
N(4)	-0.0867(10)	0.9770(6)	1.0095(3)	0.065(3)

N(5)	0.2319(8)	0.9399(4)	0.8004(3)	0.046(2)
N(6)	0.2837(9)	0.9096(5)	0.7145(3)	0.047(2)
Cl(1)	0.2163(3)	0.3960(2)	0.8446(1)	0.066(1)
O(1)	0.1439(6)	0.8609(3)	0.8872(2)	0.040(2)
O(2)	0.3259(6)	0.9792(4)	0.9000(2)	0.047(2)
O(3)	-0.2166(9)	0.6060(4)	0.8199(3)	0.086(3)
O(4)	0.6506(8)	1.2608(5)	0.9443(3)	0.081(2)
O(5)	0.2319(10)	0.3425(5)	0.7997(3)	0.121(4)
O(6)	0.1194(10)	0.4635(6)	0.8346(4)	0.140(4)
O(7)	0.3552(9)	0.4272(7)	0.8583(4)	0.160(5)
O(8)	0.1570(13)	0.3524(7)	0.8884(4)	0.160(5)
C(1)	0.0557(10)	0.8036(6)	0.8684(4)	0.038(2)
C(2)	0.0871(10)	0.7206(6)	0.8811(4)	0.049(3)
C(3)	-0.0045(11)	0.6548(7)	0.8653(5)	0.066(3)
C(4)	-0.1351(13)	0.6730(6)	0.8356(4)	0.056(3)
C(5)	-0.1722(10)	0.7528(6)	0.8217(4)	0.049(3)
C(6)	-0.0796(10)	0.8184(6)	0.8384(4)	0.042(3)
C(7)	-0.1326(11)	0.9002(6)	0.8257(3)	0.043(2)
C(8)	-0.1240(10)	1.0488(5)	0.8302(4)	0.046(3)
C(9)	-0.2590(8)	1.0560(6)	0.7918(4)	0.050(3)
C(10)	-0.3040(10)	1.1448(6)	0.7855(4)	0.058(3)
C(11)	-0.1781(9)	1.1985(6)	0.7679(5)	0.055(3)
C(12)	-0.0435(11)	1.1911(6)	0.8068(5)	0.059(3)
C(13)	0.0046(9)	1.1041(5)	0.8096(4)	0.038(2)
C(14)	0.2303(9)	1.1390(6)	0.8575(4)	0.045(3)
C(15)	0.3634(11)	1.1274(6)	0.8897(3)	0.043(2)
C(16)	0.4469(10)	1.1940(6)	0.9014(4)	0.045(3)
C(17)	0.5771(11)	1.1898(7)	0.9342(4)	0.044(3)
C(18)	0.6152(12)	1.1143(9)	0.9512(4)	0.066(3)
C(19)	0.5330(11)	1.0416(8)	0.9409(4)	0.067(3)
C(20)	0.4026(10)	1.0475(6)	0.9089(4)	0.045(3)
C(21)	-0.3580(13)	0.6194(7)	0.7966(6)	0.098(4)
C(22)	0.7840(12)	1.2566(7)	0.9753(6)	0.097(4)
C(23)	0.0657(11)	1.0641(7)	0.9704(5)	0.056(3)
C(24)	-0.0131(12)	1.0478(7)	1.0131(5)	0.062(3)
C(25)	-0.0561(13)	0.9477(7)	0.9615(5)	0.073(4)
C(26)	-0.1893(17)	0.9356(8)	1.0461(5)	0.120(6)
C(27)	0.3800(10)	0.9103(6)	0.7957(5)	0.062(3)
C(28)	0.4066(10)	0.8929(6)	0.7449(5)	0.054(3)
C(29)	0.1835(10)	0.9356(5)	0.7500(4)	0.046(3)
C(30)	0.2603(12)	0.9026(7)	0.6586(4)	0.076(3)

表 3.2.6 配合物 $3c\{\text{Co}(\text{t-Bu-Salen})(\text{MeIm})_2\}\text{ClO}_4$ 部分原子的分数坐标及温度因子

Atom	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
Co(1)	0.9478(1)	0.9195(1)	0.8489(1)	0.032(1)
N(1)	0.9599(4)	1.0238(3)	0.8184(1)	0.035(1)
N(2)	0.8463(4)	0.8795(3)	0.8034(1)	0.033(1)
N(3)	0.7823(5)	0.9524(3)	0.8768(1)	0.040(1)
N(4)	0.6119(6)	1.0221(4)	0.9036(2)	0.068(2)
N(5)	1.1151(4)	0.8842(3)	0.8234(1)	0.035(1)
N(6)	1.3289(4)	0.8748(3)	0.8121(2)	0.049(1)
O(1)	1.0419(4)	0.9622(2)	0.8958(1)	0.036(1)
O(2)	0.9461(4)	0.8124(2)	0.8774(1)	0.037(1)
Cl(1)	0.5308(2)	0.6877(1)	0.7036(1)	0.076(1)
O(3)	0.4495(18)	0.6247(10)	0.6987(4)	0.303(10)
O(4)	0.5223(8)	0.7150(7)	0.7444(2)	0.156(3)
O(5)	0.6495(17)	0.6544(12)	0.6973(4)	0.341(13)
O(6)	0.5146(14)	0.7471(6)	0.6744(3)	0.211(5)
C(1)	1.0736(5)	1.0425(3)	0.9032(2)	0.036(1)
C(2)	1.1227(5)	1.0665(3)	0.9440(2)	0.039(1)
C(3)	1.1239(6)	0.9988(3)	0.9791(2)	0.045(1)
C(4)	1.2134(7)	0.9224(4)	0.9667(2)	0.060(2)
C(5)	0.9799(7)	0.9673(5)	0.9876(2)	0.067(2)
C(6)	1.1818(9)	1.0363(5)	1.0205(2)	0.080(2)
C(7)	1.1636(6)	1.1483(4)	0.9507(2)	0.048(1)
C(8)	1.1647(6)	1.2164(4)	0.9199(2)	0.051(2)
C(9)	1.2192(7)	1.3043(4)	0.9303(2)	0.058(2)
C(10)	1.1343(11)	1.3448(5)	0.9660(2)	0.094(3)
C(11)	1.3639(8)	1.2984(5)	0.9447(3)	0.098(3)
C(12)	1.2167(10)	1.3663(5)	0.8928(3)	0.088(3)
C(13)	1.1148(6)	1.1931(4)	0.8806(2)	0.047(1)
C(14)	1.0685(6)	1.1098(3)	0.8726(2)	0.040(1)
C(15)	1.0159(5)	1.0950(3)	0.8317(2)	0.040(1)
C(16)	0.9201(5)	1.0125(3)	0.7743(2)	0.037(1)
C(17)	0.8901(6)	1.0940(4)	0.7499(2)	0.048(1)
C(18)	0.8429(7)	1.0703(4)	0.7058(2)	0.057(2)
C(19)	0.7301(6)	1.0063(4)	0.7060(2)	0.052(2)
C(20)	0.7646(6)	0.9240(4)	0.7306(2)	0.044(1)
C(21)	0.8057(5)	0.9496(3)	0.7751(2)	0.037(1)
C(22)	0.8023(5)	0.8007(4)	0.7985(2)	0.039(1)
C(23)	0.8279(5)	0.7280(3)	0.8261(2)	0.039(1)
C(24)	0.7767(6)	0.6470(4)	0.8138(2)	0.044(1)
C(25)	0.7932(5)	0.5755(4)	0.8380(2)	0.046(1)
C(26)	0.7291(7)	0.4877(4)	0.8274(2)	0.057(2)
C(27)	0.6694(8)	0.4856(5)	0.7842(2)	0.074(2)

C(28)	0.6188(8)	0.4661(6)	0.8582(2)	0.095(3)
C(29)	0.8355(8)	0.4144(5)	0.8283(3)	0.092(2)
C(30)	0.8725(5)	0.5850(4)	0.8743(2)	0.045(1)
C(31)	0.9301(6)	0.6618(3)	0.8873(2)	0.040(1)
C(32)	1.0190(6)	0.6661(4)	0.9258(2)	0.047(1)
C(33)	1.1623(7)	0.6995(5)	0.9124(2)	0.065(2)
C(34)	0.9598(8)	0.7255(4)	0.9592(2)	0.062(2)
C(35)	1.0421(9)	0.5767(4)	0.9458(2)	0.079(2)
C(36)	0.9032(5)	0.7379(3)	0.8633(2)	0.034(1)
C(37)	0.7163(7)	0.9006(5)	0.9056(2)	0.068(2)
C(38)	0.6120(7)	0.9436(5)	0.9215(2)	0.075(2)
C(39)	0.7151(7)	1.0246(5)	0.8772(2)	0.059(2)
C(40)	0.5141(9)	1.0930(6)	0.9107(3)	0.111(3)
C(41)	1.1404(6)	0.8140(4)	0.7984(2)	0.054(2)
C(42)	1.2717(6)	0.8076(4)	0.7912(2)	0.054(2)
C(43)	1.2346(5)	0.9187(4)	0.8308(2)	0.046(1)
C(44)	1.4735(6)	0.8937(6)	0.8127(3)	0.086(3)

§3.2.2.3 配合物 1c, 2c, 3c 重要的键长键角数据

表 3.2.7 配合物 1c, 2c, 3c 键长 (Å)

Bond	1c	2c	3c
Co(1)-O(2)	1.885(4)	1.878(6)	1.883(3)
Co(1)-O(1)	1.896(4)	1.879(6)	1.881(3)
Co(1)-N(1)	1.890(5)	1.890(7)	1.882(4)
Co(1)-N(2)	1.893(5)	1.916(7)	1.869(4)
Co(1)-N(3)	1.938(4)	1.935(8)	1.938(5)
Co(1)-N(5)	1.961(5)	1.933(8)	1.930(4)

表 3.2.8 配合物 1c{Co(Salen)(MeIm)₂}ClO₄·CH₃OH 主要键角 (°)

Angle	Value	Angle	Value
O(2)-Co(1)-N(1)	178.7(2)	O(2)-Co(1)-N(2)	93.72(19)
N(1)-Co(1)-N(2)	85.5(2)	O(2)-Co(1)-O(1)	86.06(19)
N(1)-Co(1)-O(1)	94.8(2)	N(2)-Co(1)-O(1)	176.95(19)
O(2)-Co(1)-N(3)	88.85(18)	N(1)-Co(1)-N(3)	92.22(19)
N(2)-Co(1)-N(3)	89.8(2)	O(1)-Co(1)-N(3)	87.2(2)
O(2)-Co(1)-N(5)	89.18(19)	N(1)-Co(1)-N(5)	89.8(2)
N(2)-Co(1)-N(5)	94.0(2)	O(1)-Co(1)-N(5)	89.0(2)
N(3)-Co(1)-N(5)	175.9(2)		

表 3.2.9 配合物 $2c\{\text{Co}(\text{MeO-Salen})(\text{MeIm})_2\}\text{ClO}_4$ 主要键角 ($^\circ$)

Angle	Value	Angle	Value
O(1)-Co(1)-N(1)	95.1(3)	O(1)-Co(1)-O(2)	85.1(3)
N(1)-Co(1)-O(2)	177.4(3)	O(1)-Co(1)-N(2)	178.1(3)
N(1)-Co(1)-N(2)	85.4(3)	O(2)-Co(1)-N(2)	94.5(3)
O(1)-Co(1)-N(5)	87.2(3)	N(1)-Co(1)-N(5)	93.0(3)
O(2)-Co(1)-N(5)	89.6(3)	N(2)-Co(1)-N(5)	91.0(3)
O(1)-Co(1)-N(3)	89.2(3)	N(1)-Co(1)-N(3)	89.2(3)
O(2)-Co(1)-N(3)	88.2(3)	N(2)-Co(1)-N(3)	92.7(3)
N(5)-Co(1)-N(3)	175.9(3)		

表 3.2.10 配合物 $3c\{\text{Co}(\text{t-Bu-Salen})(\text{MeIm})_2\}\text{ClO}_4$ 主要键角 ($^\circ$)

Angle	Value	Angle	Value
N(2)-Co(1)-O(1)	177.10(18)	N(2)-Co(1)-N(1)	85.21(17)
O(1)-Co(1)-N(1)	94.50(16)	N(2)-Co(1)-O(2)	94.59(16)
O(1)-Co(1)-O(2)	85.89(14)	N(1)-Co(1)-O(2)	176.05(18)
N(2)-Co(1)-N(5)	92.71(18)	O(1)-Co(1)-N(5)	90.16(17)
N(1)-Co(1)-N(5)	88.16(18)	O(2)-Co(1)-N(5)	87.92(17)
N(2)-Co(1)-N(3)	89.01(18)	O(1)-Co(1)-N(3)	88.13(18)
N(1)-Co(1)-N(3)	93.91(18)	O(2)-Co(1)-N(3)	90.03(17)
N(5)-Co(1)-N(3)	177.42(19)		

§3.2.4 配合物晶体结构的描述

(图 3.2.1-3.2.3)是配合物 $1c$, $2c$, $3c$ 的分子结构图, 三个单晶晶胞结构显示均属于正交晶系的 $P_{1/2}P_{1/2}P_{1/2}$ 空间群, 钴配合物 $1c$, $2c$, $3c$ 分别由阳离子 $\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{MeIm})_2\}^+$, $\{\text{Co}(\text{MeO-Salen})(\text{MeIm})_2\}^+$, $\{\text{Co}(\text{t-Bu-Salen})(\text{MeIm})_2\}^+$ 及 ClO_4^- 阴离子组成, 在 $1c$ 结构中还有甲醇分子的存在, 但甲醇分子并没有参与配位。钴(III)中心处于四齿 Schiff base 配体(Salen)及两个轴向配体 1-甲基咪唑的六配位环境, 中心 Co(III)与 Salen 配体的两个氧原子, 两个氮原子, 以及轴向配体 1-甲基咪唑的两个氮原子形成八面体结构, 两个轴向配体几乎是以 Salen 平面为对称面的。在八面体中轴向键角 N(3)-Co-N(5): 配合物 $3c$ 为 $177.42(19)^\circ$, $1c$, $2c$ 完全相同为 $175.9(2)^\circ$, 偏离直线的角度分别 2.58° , 4.1° , 产生差别的原因可能是受 Salen 环上取代基的影响, $3c$ 配合物在 Salen 环 3, 5-位上存在较大的叔丁基取代基, $1c$ 配体上没有取代基, 而 $2c$ 的结构只是在 5-位上有一个对轴向的配位基团影响不大的甲氧基, 可能是叔丁基的空间阻碍作用影响轴向配位分子接近中心金属离子, 所以其角度稍微偏大些。

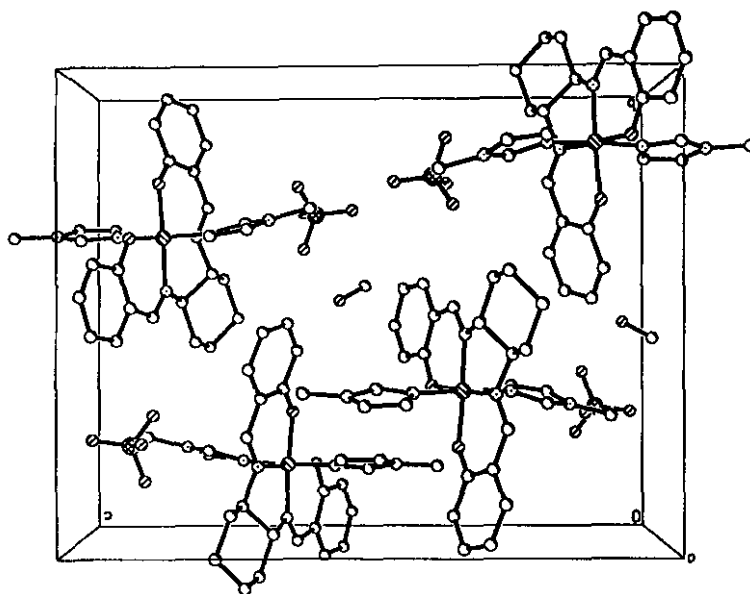


图 3.2.4 $1c\{Co(Salen)(MeIm)_2\}ClO_4$ 晶胞结构图

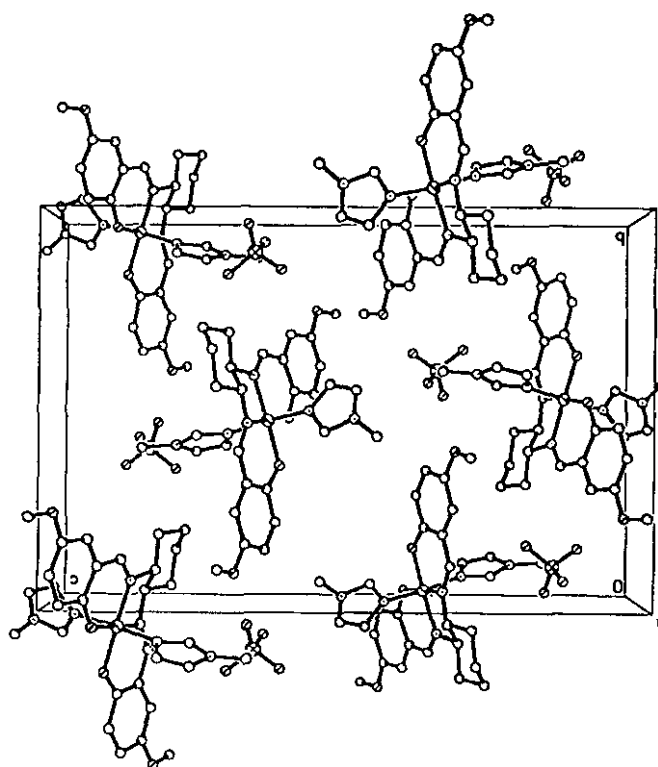
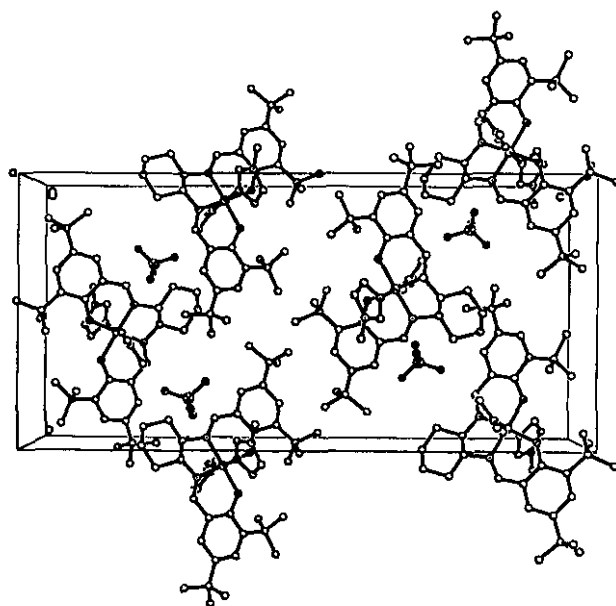


图 3.2.5 $2c\{Co(MeO-Salen)(MeIm)_2\}ClO_4$ 晶胞结构图

图 3.2.6 3c $\{Co(t-Bu-Salen)(MeIm)_2\} ClO_4$ 晶胞结构图

3 种单晶配合物的 Co-O(1)和 Co-O(2)的键长相差不大, 其变化范围在 1.878(6)-1.896(4) Å, 与文献值基本一致^[7b, 8, 9]。Co-N(1), Co-N(2)的键长与文献比较相差不多。配体与中心金属形成的键 Co-N(3), Co-N(5)对于 3c, 2c 来说, 几乎相等, (3c, 1.930(4), 1.938(5); 2c, 1.933(8), 1.935(8)), 而 1c 配合物的两个配位 Co-N 键相差大些, (1.938(4), 1.9615(5))可能是受结构中溶剂分子甲醇影响的结果。从表 3.2.7 还可以看出, Co-N (1), Co-N (2) 的键长要比 Co-N (3), Co-N (5) 的短 0.019~0.079 Å, 与文献比 (文献 8, 0.135~0.145 Å), (文献 9, 0.116~0.151 Å), 稍有差别, 这可能是由于配体手性骨架结构不同造成的。

配合物 1c, 2c, 3c 中 Co (III) 离子与 O(1), O(2), N(1), N(2)形成配面内的角度 ($\angle N(1)-Co(1)-N(2)$, $\angle N(1)-Co(1)-O(1)$, $\angle O(2)-Co(1)-N(2)$, $\angle O(1)-Co(1)-O(2)$)之和分别为 360.08° , 360.10° , 360.19° 。非常接近 360° 。

从表 3.2.8-10 键角数据可知, 各配合物 N(1)-Co-O(2), O(1)-Co-N(2)的键角均接近 180° , 相差最大的是配合物 1c, 其值为 3.05° , 说明受金属配位作用, 中心螯合环的四方平面结构有微小的畸变。而且配面内键角之和基本为 360° , 说明畸变程度不大。

§ 3.3 谱学性质

§ 3.3.1 核磁共振 (^1H NMR)

^1H NMR 波谱数据在实验部分, 典型的谱图如图 3.3.1-3 以配合物 2b ($\{\text{Co}(\text{MeOSalen})(2\text{-MeIm})_2\}\text{ClO}_4$), 2c ($\{\text{Co}(\text{MeOSalen})(\text{MeIm})_2\}\text{ClO}_4$) 为例, 配体在低场出现 $\delta=12.098\text{ppm}$ 的羟基的质子峰, 与金属钴配位后, 此质子峰消失。芳环的质子峰共同的特点是在金属配位后通常向低场位移, 由原来的 $6.919\text{-}6.764\text{ppm}$ 位移为 $7.097\text{-}6.959\text{ppm}$; 而两个轴向配体的 1-甲基咪唑环上的质子峰相应的向高场有比较大的位移^[7b,8]。轴向配体 1-甲基咪唑环上质子峰分别为 7.372 、 6.918 、 $6.604\text{-}6.595$ 、 3.591 ppm (自由配体分子的化学位移为 7.618 、 7.100 、 6.985 、 3.758ppm)。

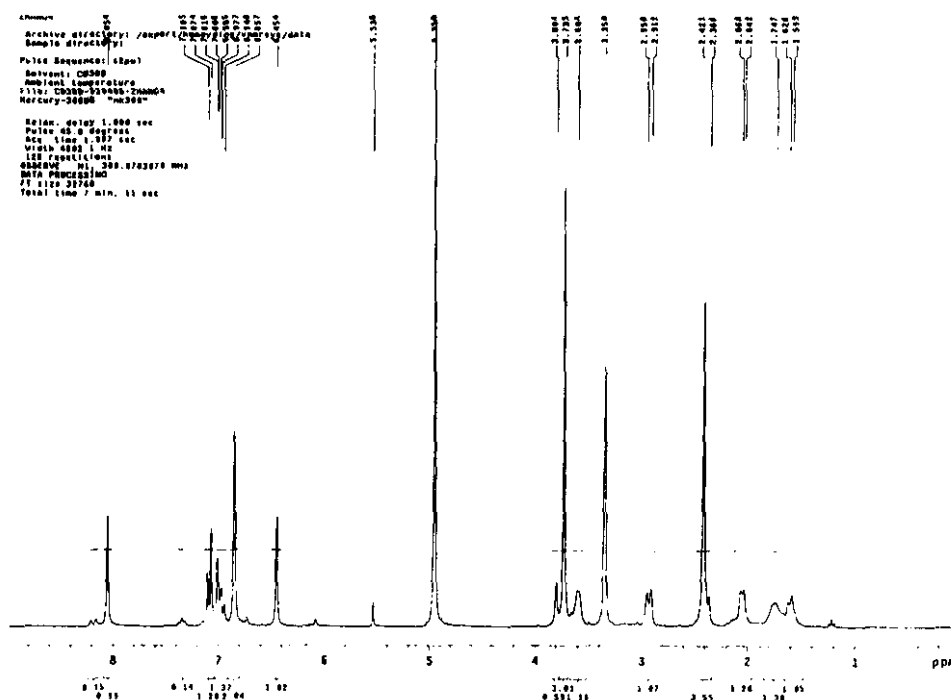


图 3.3.1 配合物 2b $\{\text{Co}(\text{MeOSalen})(2\text{-MeIm})_2\}\text{ClO}_4$ ^1H NMR 谱图

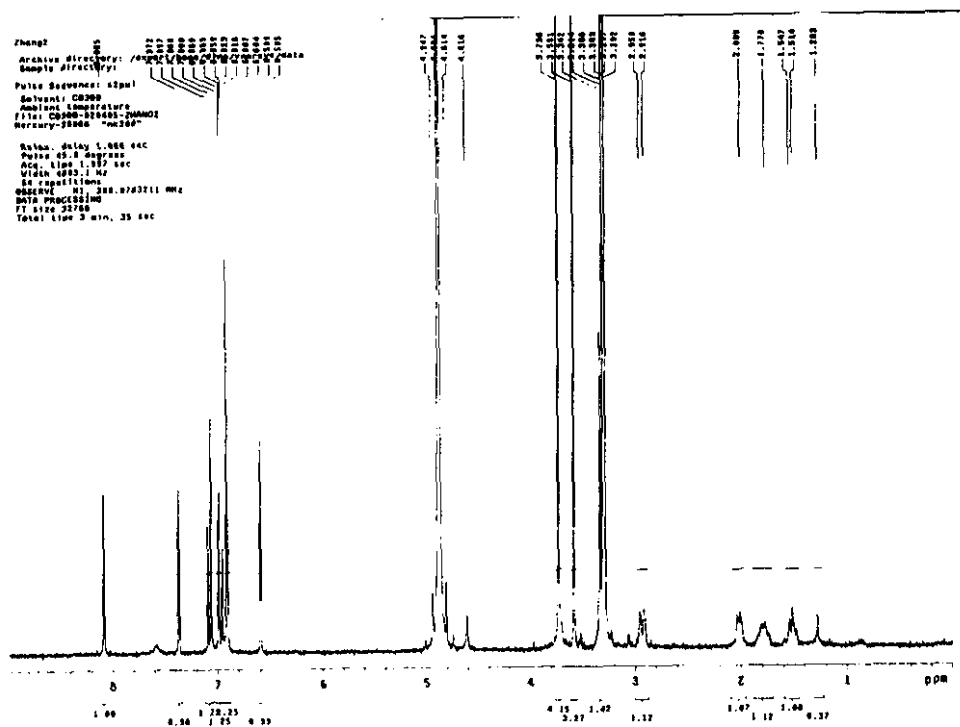


图 3.3.2 配合物 2c $\{Co(MeOSalen)(MeIm)_2\}ClO_4$ 的 1H NMR

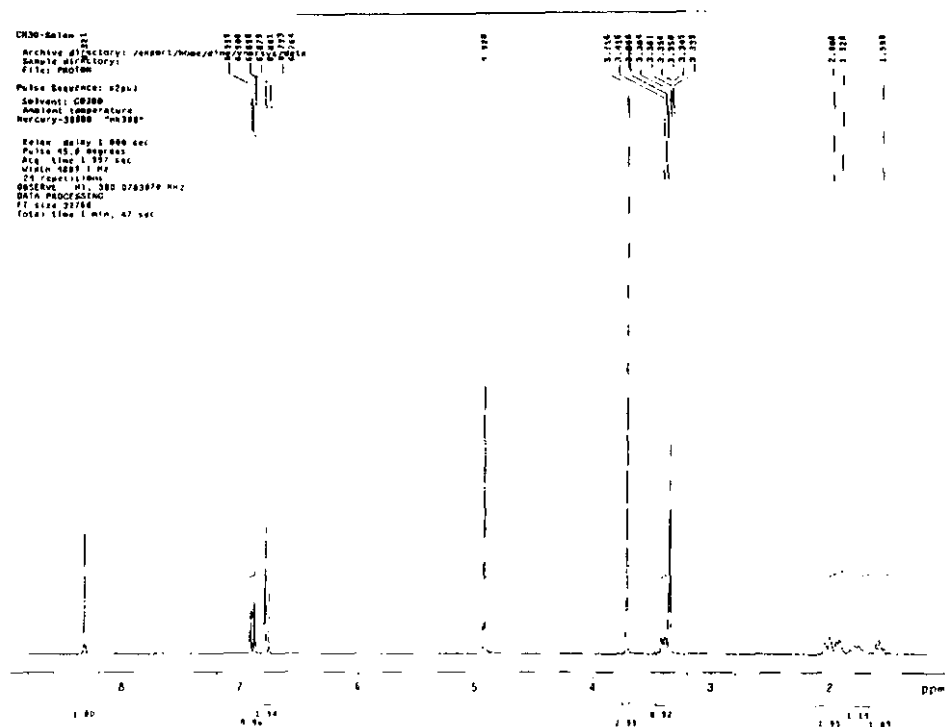
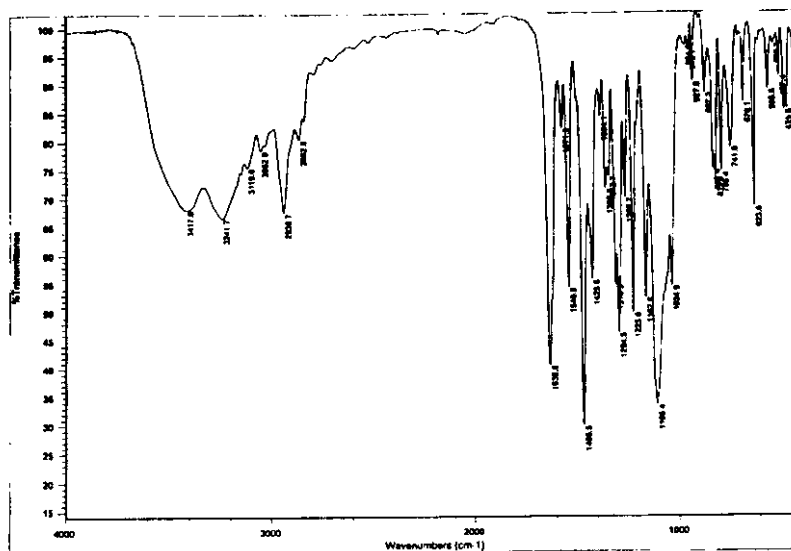
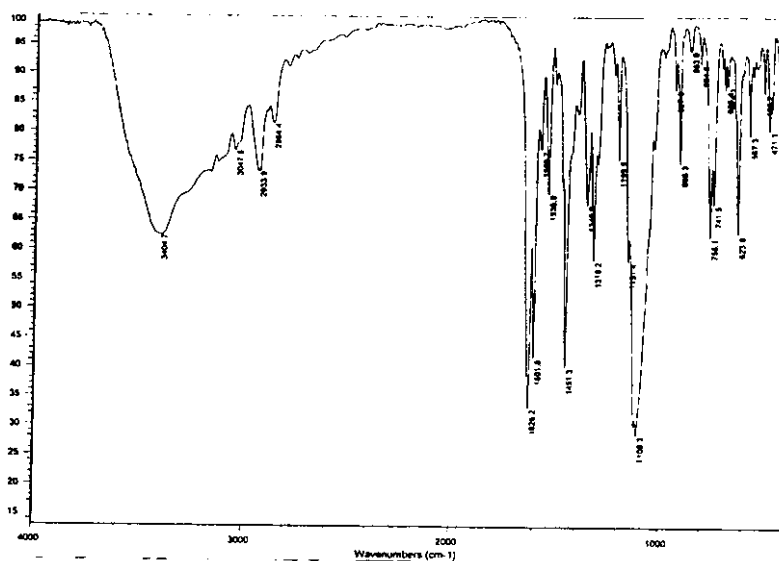


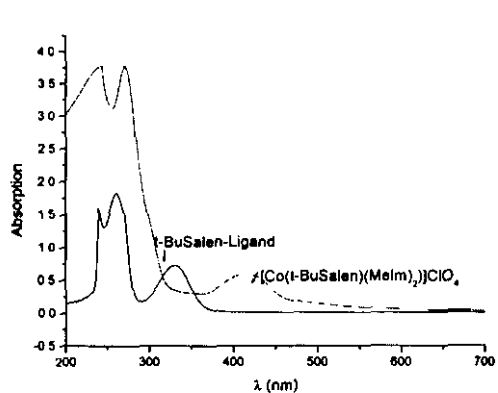
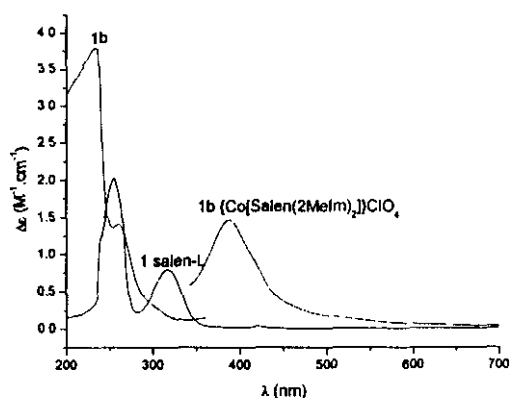
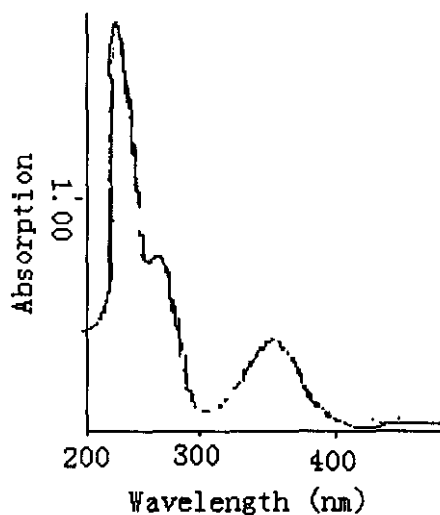
图 3.3.3 配体 2 (MeOSalen) 1H NMR 谱图

§ 3.3.2 红外光谱 (FT-IR)

从红外数据(实验部分)和光谱图 3.3.4-3.3.5 中可以看出, 配合物分子在 1100cm^{-1} 和 622cm^{-1} 有一非常强的 ClO_4^- 振动峰存在, 而且在 $600\text{-}400\text{cm}^{-1}$ 范围内有几个中等强度的 M-O 及 M-N 的振动峰, 说明钴离子与 Salen 配体的 N, O 形成配位键; 而且在 3150cm^{-1} 附近均有强度比较弱的咪唑环的 N-H 振动峰。配合物的芳环振动吸收峰在 $1600\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ 的范围内, 在 $1635\text{-}1610\text{cm}^{-1}$ 范围内有很强的 C=N 伸缩振动峰^[10]。

图 3.3.4 配合物 $2b\{\text{Co}(\text{MeOSalen})(2\text{-MeIm})_2\}\text{ClO}_4$ 的红外光谱图图 3.3.5 配合物 $1b\{\text{Co}(\text{Salen})(2\text{-MeIm})_2\}\text{ClO}_4$ 的红外光谱图

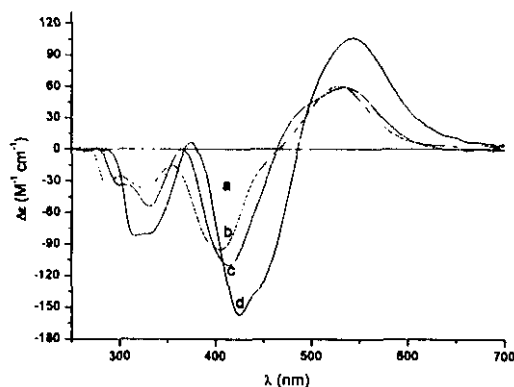
§ 3.3.3 紫外-可见光谱 (UV-vis) 和圆二色光谱 (CD)

图 3.3.6 配体 3 (t-BuSalen) 及 3c 配合物的 UV-vis 谱 (CH_2Cl_2)图 3.3.7 配体 1 (Salen) 及 1b 配合物的 UV-vis 谱 (CH_2Cl_2)图 3.3.8 配体 2 (MeO-Salen) 的 UV-vis 谱图 (CH_2Cl_2)

配体和配合物的电子吸收光谱数据列在实验部分, 所有的配体和配合物的都是在二氯甲烷溶液中, 图 3.3.6-3.3.8 给出了典型的配体 (1, 2, 3) 及配合物 (1b, 3c) 的紫外-可见光谱图。

Salen 自由配体和金属配合物在紫外区显示几个相似的谱带, 这些谱带的共同的特点是在低能区域 (450-300nm) 有 $\pi-\pi^*$ 跃迁的吸收峰存在, 可以指派为偶氮甲烷基的 $\pi-\pi^*$ 跃迁的结果; 另一个在较高能级 (300nm 以下) 的谱带认为是水杨醛芳环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[10, 11]。由于配合物测定时浓度偏低 (10^{-5}mol/L), 所以在可

见区没有得到明显的 d—d 跃迁的吸收峰。但从各配合物的吸收峰来看, Salen 类配体与金属钴配位后, 电子吸收峰都有不同程度的红移。以上各配合物中四方平面结构的 CoN_2O_2 类发色团具有共同的特点^[12], 每个化合物吸收谱带的位置不同是由苯环取代基的诱导和非定域效应变化引起微扰能的增加造成的^[12, 13]。



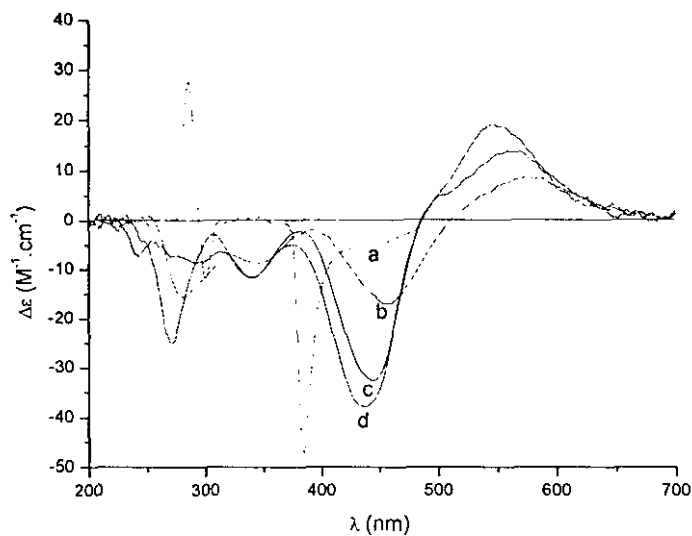
a. 1(Salen-L); b. 1a ($\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{Im})_2\}\text{ClO}_4$); c. 1c ($\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{MeIm})_2\}\text{ClO}_4$);
d. 1b ($\{\text{Co}(\text{Salen})(2\text{-MeIm})_2\}\text{ClO}_4$)

图 3.3.9 配体 1 及配合物的 CD 光谱

所有的 Salen 配体及配合物的 CD 光谱列于图 3.3.9-3.3.11, 配体 1, 2, 3 的 CD 谱的主要特点是配体的构型是 (*R, R*) 时, 将在长波长方向显示一负的 Cotton 效应^[13, 14]。又由于手性同 $\pi-\pi^*$ 跃迁相联系的两个谱带的激发耦合而导致它们 CD 信号的不同, 即低能区域与高能区域分裂的吸收峰非常接近, 致使各吸收峰强度互相抵消或增加。因此在自由配体 1, 3 中只出现了一个非常强的负 Cotton 效应, 分别为 353nm (-), 382nm (-); 而在配体 2 中显示了三个不同强度的吸收峰: 电子吸收谱带分别位于 345, 258, 231nm, 相应的 CD 谱带在低能级 383nm (-) 处为强的负 Cotton 效应, 高能级 300nm (-) 处较弱的 Cotton 效应和较强的正 Cotton 283nm (+)。

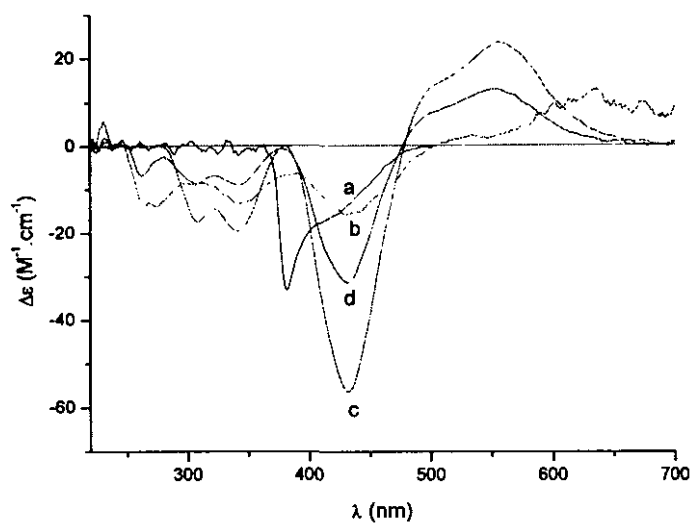
9 种配合物均含有咪唑、2-甲基咪唑或 1-甲基咪唑轴向配体, 由图 3.3.9-3.3.11 可以看出, 在二氯甲烷溶液中, 各种轴向配体的金属配合物在 CD 谱中它们的谱图相似: 在 500nm 以上归属为电子 d-d 跃迁的耦合作用产生一正的 Cotton 效应; 在 400-500nm 是荷移跃迁引起的较强的负 Cotton 效应; 在高能级还存在偶氮甲烷基的 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的较弱的负 Cotton 效应, 以及芳环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁分裂产

生的一中等强度的负 Cotton 效应, 具体的 CD 光谱的数据在实验部分. 金属配合物产生这些 Cotton 效应的原因是由于配合物本身的中心螯合环 N-N-O-O 受手性环己环的影响其结构已经被确定^[14, 15], 而轴向配位的两个咪唑类配体并没有影响中心螯合环的构型. 所以此类金属配合物仍然显示 Schiff base 类化合物在 CD 光谱中的一些性质^[11, 14, 15], 遵循 Bosnich^[16]提出的 CD 耦合裂分给出相反的信号, 与偶氮甲烷基团的 $\pi-\pi^*$ 吸收谱带是一致的规则, 规则指出两个偶氮甲烷发色团与供体氧原子处于非共平面结构, 是一个拉平的四面体构型, 即为近似的平面结构, 从单晶化合物 1c, 2c, 3c 结构也可以看出, 四个配面内键角之和与 360° 相差只有 $0.8-0.19^\circ$. 中心螯合环非常接近平面结构. 理论表明^[17], 当配合物手性构型为 $\Delta(\lambda)$ 时, 偶氮甲烷 $\pi-\pi^*$ 跃迁耦合裂分负的 Cotton 效应将显示在低能级. 反之, 当手性构型为 $\Lambda(\delta)$ 时, 将显示在高能级. 而众多的文献表明^[12-15], 我们所研究的 *R,R* (-) 环己二胺类 Schiff base 配体与金属配位时, 分子模型显示为 Δ 构型, 所以文中的 9 种配合物偶氮甲烷的 $\pi-\pi^*$ 跃迁耦合裂分的正和负的 Cotton 效应分别显示在高能级和低能级 (图中 300nm-400nm 处吸收峰).



a. MeOSalen-L; b. $2b, \{Co(MeOSalen)(2-MeIm)_2\}ClO_4$;
c. $2c, \{Co(MeO-Salen)(MeIm)_2\}ClO_4$; d. $2a, \{Co(MeO-Salen)(Im)_2\}ClO_4$

图 3.3.10 配体 2 (MeOSalen) 及其配合物的 CD 光谱



a. t-Bu-Salen-L; b. 3b ($\{Co(t-Bu-Salen)(2-Me Im)_2\}ClO_4$);
 c, 3c ($\{Co(t-Bu-Salen)(MeIm)_2\}ClO_4$); d. 3a ($\{Co(t-Bu-Salen)(Im)_2\}ClO_4$)

图 3.3.11 配体 3 (t-BuSalen) 及其配合物的 CD 光谱

另外从图 3.3.9–3.3.11 中可以明显看出，配合物的 CD 光谱与自由配体的比较，谱带明显的向低波数方向位移；而且由于苯环取代基的不同，轴向配体的不同而显示不同程度的位移，这可能是由于苯环取代基和轴向配体的电子效应和空间效应作用的结果^[11]。

结论

本章合成了 Salen 及其衍生物三个配体: Salen, MeOSalen, t-BuSalen, 并合成了九种的金属钴六配位配合物 (轴向配体为咪唑, 2-甲基咪唑, 1-甲基咪唑), 其中 8 种未见报道过, 另一种配合物曾报道过, 但本文解析了它 (1c) 的单晶及另两个配合物 (2c, 3c) 的晶体结构, 得到以下的结论:

1. 三个单晶钴配合物 1c, 2c, 3c 分别由阳离子 $\{\text{Co}(\text{Salen})(\text{MeIm})_2\}^+$, $\{\text{Co}(\text{MeO-Salen})(\text{MeIm})_2\}^+$, $\{\text{Co}(\text{t-Bu-Salen})(\text{MeIm})_2\}^+$ 及 ClO_4^- 阴离子组成, 在轴向位置有两个咪唑或咪唑衍生物与金属钴配位, 并与 Salen 环的 N, O 供体形成八面体配合物。从单晶结构可以得到, 尽管轴向配位的存在, 配合物内的螯合环仍然基本保持四方平面构型。

2. 从红外光谱和 ^1H NMR 波谱结果, 可以证明其他几种配合物的结构与单晶结构类似。并且由于轴向配位的影响, 使得芳环上的质子峰向低场位移; 而轴向配体环上的质子峰明显的向高场位移。

3. 对配合物的电子光谱和圆二色光谱进行了详细的讨论, 得出六配位结构的 Salen 类配合物的电子耦合裂分仍然遵循 CD 激发耦合裂分规则, 而轴向配体对 CD 光谱的 Cotton 效应耦合裂分的影响不大。

此类轴向配位的金属钴配合物在电化学催化, 模拟生物酶, 以及生物抗菌实验中有很好的应用前景。

参考文献

1. Niederhoffer, E.C.; Timmons, J.H.; Martell, A.E.; *Chem.Rev.* **1984**, *84*, 137
2. Carter, M.J.; Rillema, D.P.; Basolo, F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 392
3. a. Aly.M.M.; *J.Coord. Chem.* **1998**, *43*, 89
b. Cmi, R.; Moore, S.J.; Marzilli, L.G.; et al. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6890,
c. Polson, S.M.; Cini,R.; Pifferi, C.; et al.; *Inorg.Chem.* **1997**,*36*, 314
4. a. Yamada, S, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 191-192, 537
b. henson, N.J.; Hay, P. J.; Redondo, A.; *Inorg.Chem.* **1999**, *38*, 1618
c. Bianchini, C.; Zoeliner, R.W.; *Adv. Inorg.Chem.*; **1997**,*44*, 263
5. Nagata, T.; Yorozu, K.; Yamada, T.; et al. *Angew. Chem. Int.Ed.Engl.* **1995**,*34*,2145
6. Jacobsen, E.N.; Zhang, W.; Guler, M.L.; *J.Am.Chem.Soc.* **1991**, *113*,6703
- 7.a. Botteher, A.; Takeuchi, T.; Meade, K.I.; et al. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2498
b. Amirnasr, M.; Schenk, K.J.; Gorji.A. et al. *Polyhedron*, **2001**. *20*, 695
8. Hirotsu,M.; Kojima, M.; Nakajima, K.; *Bull. Chem. Soc.Jpn.* **1996**, *69*, 2549
9. Kitaura, E.; Nishida, Y.; Okawa, H.; et al *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* **1987**,3055
10. Felicio, R.C.; Cavalheiro, E.T.G.; Dockal. *Polyhedron* **2001**, *20*, 261
11. Zolezzi, s.; Decinti, A.; Spodine,E. *Polyhedron.* **1999**, *18*, 897
12. Pasini,A.; Gullotti, M.; Ugo, R. et al. *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* **1977**, 364
13. Busetto, C.; Cariati, F.; Fusi,A.; et al. *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* **1973**. 754
14. Downing, R.S.; Urbach, F.L.; *J.Am.Chem.Soc.* **1969**, *91*, 5977
15. Sasaki, C.; Najajima, K.; Kojima, M. et al. *Bull. Chem.Soc.Jpn.* **1991**,*64*, 1318
16. Bosnich,B.; *J.Am.Chem. Soc.*; **1968**, *90*,627
17. Fujida, J.; Shimura, Y. in "Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds,"
Namamoto.K, and Mccarthy, , P.J.; Ed., John, Wiley, and Sons, New York, N.Y, **1968**, Chapter 3.

第四章 对咪唑、吡啶类配体的分子识别

§4.1 引言

Salen 金属配合物是一种类卟啉结构的化合物，其许多特性与卟啉很相似，如简单烯烃催化环氧化反应^[1]、氮杂环丙烷化反应^[2]；分子识别方面对糖类、DNA 等的识别作用^[3,4]。Salen 金属配合物有很多优点，如：原料易得、合成简便、可以控制化合物立体结构的大小等特点。随着 Salen 金属配合物在各类催化反应研究的不断深入，人们逐渐发现了一个不容忽视的问题——轴向配位作用。手性 Salen 金属配合物对小分子的配位作用，不仅增强了催化反应活性，而且提供了一个有利于反应进行的空间效应。研究表明，在 SalenMn 催化简单烯烃的不对称环氧化反应时，加入 4-PPNO (4-phenyl-pyridine N-oxide) 或其它类似的氮氧吡啶类衍生物，与金属离子形成轴向配合物，能够提高对映选择性^[5]；其它可作为轴向配体的试剂如季胺盐^[6]，叔胺^[7]等的加入，均可提高反应的对映体选择性及催化效率。由此可见，研究 Salen 金属配合物的轴向配位反应是十分重要而有意义的。迄今为止，对 Salen 金属配合物的轴向配位反应的研究并不象卟啉化合物那样普遍，但它作为一个很有前途的大分子识别体系的主体，已经成功应用于糖类，DNA 等方面的识别体系^[3,4]，其必将在更广阔的领域得到发展。

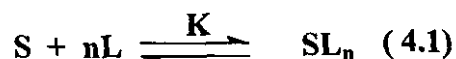
咪唑，吡啶类小分子物质广泛存在于生物体中，它们是一些生命物质结构的组成部分，如咪唑是组成组氨酸的一部分。此类化合物有很好的配位点及很强的配位能力，因此可以发生物质间的相互选择、识别即主-客体化学反应中的分子识别过程。本章从模拟生物酶等一些生物现象出发，从分子识别的角度研究主-客体体系的配位过程，主要考察该体系的空间效应对识别行为的影响。本文用紫外-可见光谱滴定法研究了 SalenZn 对咪唑，吡啶类小分子配体的识别作用，用量子化学方法研究了主、客体及其配合物的电子结构和性质，用分子力学方法研究主客体配合物的构象和能量，验证及解释光谱研究的结果。

§ 4.2 基本原理

研究分子识别的一个重要方面是研究主客体体系的稳定性，通过平衡反应

的平衡常数来表征稳定性。测定平衡常数的方法有很多。常用的有：核磁共振，量热，荧光光谱，圆二色光谱，紫外-可见光谱滴定法，我们采用的是紫外-可见光谱滴定法，其原理如下：

本研究体系的主客体的缔合过程实质上是咪唑，吡啶类客体（图 4.2.1）在主体 SalenZn（图 4.2.2）的轴向位置发生配位反应，该反应可简单地表示为如下的形式：



式中 S 代表主体分子 SalenZn，L 代表客体分子，n 为客体的化学计量数，由于咪唑或吡啶类配体可以从金属 Salen 的两个面进攻，所以 n 为 1 或 2，主客体体系的结合常数即轴向配位反应的平衡常数 K 可表示为：

$$K = \frac{[SL_n]_e}{[S]_e[L]_e^n} \quad (4.2)$$

(4.2) 式中的下标“e”表示平衡状态。

根据 Lamber-Beer 定律，物质的吸光度与该物质在溶液中的浓度的关系为：

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (4.3)$$

(4.3) 式中，A 为指定波长下某物质的吸光度， ε 为该波长下该物质的摩尔消光系数，c 为该吸光物质在溶液中的浓度，b 为检测光通过被检测的光路长度（即样品池的厚度）。如在指定波长下，被测溶液中有 m 种物质吸光，则总吸光度符合“加和定律”，即：

$$A = b \sum_{i=1}^m \varepsilon_i c_i \quad (4.4)$$

根据以上原理，本文通过测量主客体反应体系的平衡吸光度，计算反应的平衡常数。

§4.3 实验部分

§4.3.1 实验仪器

所研究体系的吸光度测定使用 Beckman DU-8B 紫外可见分光光度计，并配有

恒温装置，狭缝宽度为 0.5cm。扫描速度为 100nm/min，波长范围为 300-440nm，实验使用 1cm 厚的石英可密封比色皿，数据处理用 Origin6.0 进行

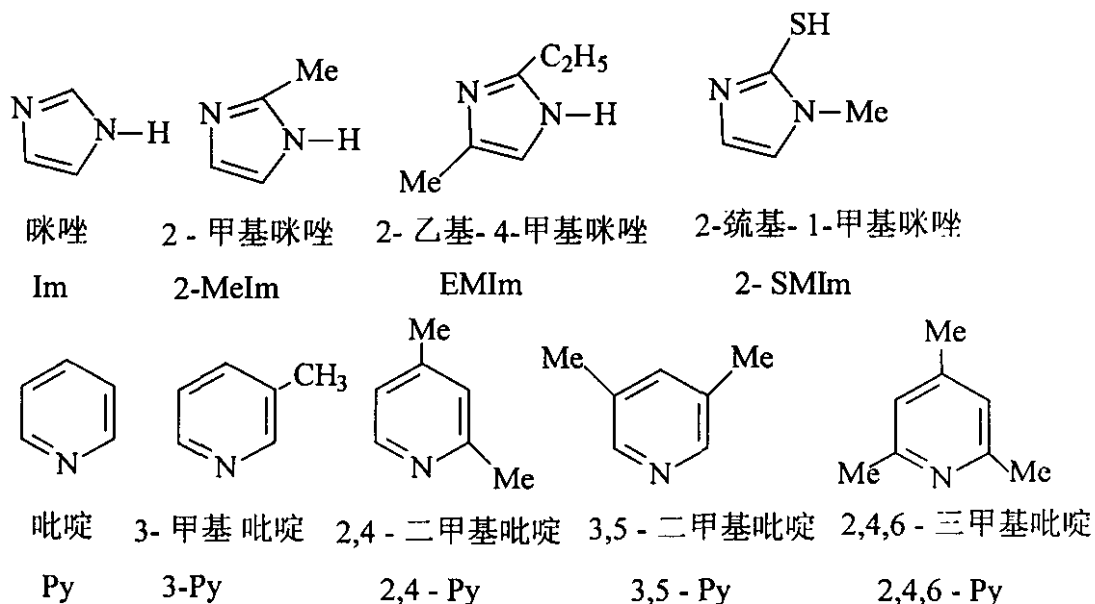


图 4.2.1 配体结构图

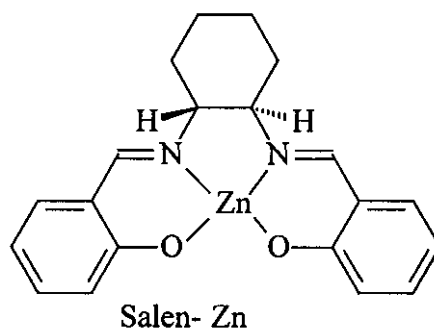


图 4.2.2 主体结构图

§ 4.3.2 溶液的配制

配制溶液的方法：咪唑类采用称量法，吡啶类采用移液法，溶剂为三氯甲烷，使用前进行重蒸处理。主体 Salen 锌溶液的浓度为 $1.2 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ ，由于同一主体与各种配体的结合能力有差异，客体的浓度范围为 $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{mol/L}$ ，从主体浓度的 0.5 倍到几百倍不等。测定每一组溶液的平衡常数时，溶液不少于 8 个，在同一组溶液中主体浓度相同，而客体浓度各不相同。

§ 4.3.3 吸光度的测量

将配制好的溶液放置，使其达平衡，一般放置 12 小时以上，即可在选定的波长范围内扫描恒定温度下的每一份溶液的平衡吸光度。典型的不同浓度的客体与主体配位平衡反应的等吸光点图如 3.3.1, 3.3.2 所示。

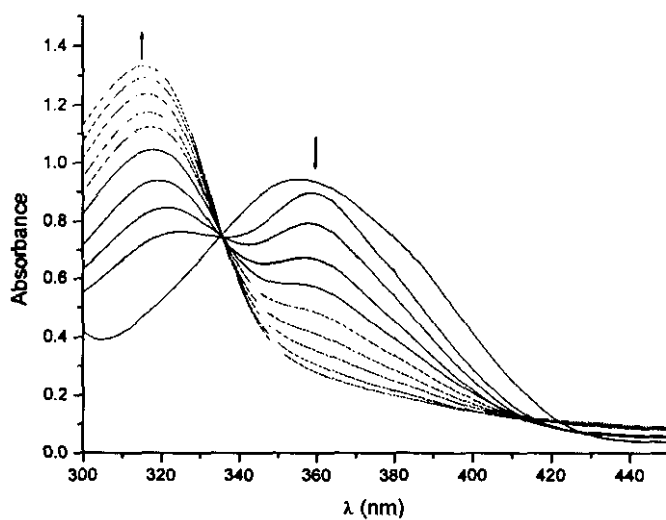


图 4.3.1 SMIm 与 SalenZn 主体配位反应平衡曲线

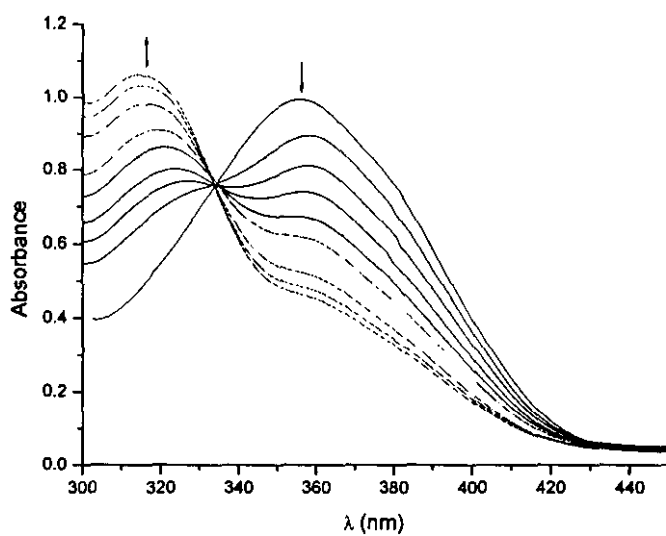
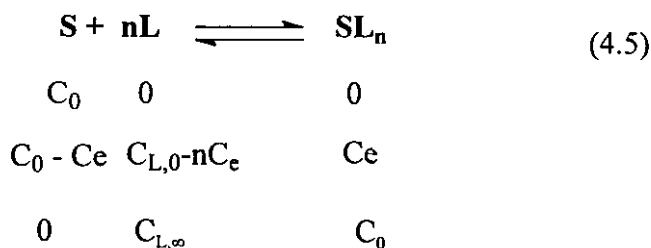


图 4.2.2 2,4,6-Py 与 SalenZn 配位反应平衡曲线

§ 4.3.4 计算方法

1. 配位数 n 的确定

我们所研究的识别体系主体分子金属 SalenZn 的浓度约为 $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 不同客体的浓度范围也各不相同, 在客体初始浓度分别为 0, $C_{L,0}$, 近似 ∞ 时, 体系中主体客体分子和主客体配合物分子的浓度分别为:



体系相应的吸光度 A_0 , A_e , A_∞ , 分别为

$$A_0 = b \cdot \epsilon_S \cdot C_0 \quad (4.6)$$

$$A_e = b [\epsilon_S \cdot (C_0 - C_e) + \epsilon_L \cdot (C_L - nC_e) + \epsilon_{\text{SL}_n} \cdot C_e] \quad (4.7)$$

$$A_\infty = b [\epsilon_L \cdot C_L + \epsilon_{\text{SL}_n} \cdot C_0] \quad (4.8)$$

上式中, ϵ_S , ϵ_L 和 ϵ_{SL_n} 分别为主体、客体和主客体配合物的摩尔消光系数。

由于测量时使用的比色皿厚度均为 1cm, 即 $b=1$, 并且配体在检测波长范围内无吸收, 即 $\epsilon_L=0$ 。式 (4.6), (4.7), (4.8) 可简化为:

$$A_0 = \epsilon_S \cdot C_0 \quad (4.9)$$

$$A_e = \epsilon_S \cdot (C_0 - C_e) + \epsilon_{\text{SL}_n} \cdot C_e \quad (4.10)$$

$$A_\infty = \epsilon_{\text{SL}_n} \cdot C_0 \quad (4.11)$$

(4.9) — (4.10), 得

$$A_0 - A_e = (\epsilon_S - \epsilon_{\text{SL}_n}) \cdot C_e \quad (4.12)$$

(3.10) — (3.11), 得

$$A_e - A_\infty = (\epsilon_S - \epsilon_{\text{SL}_n}) \cdot (C_0 - C_e) \quad (4.13)$$

(4.12) / (4.13), 得

$$(A_0 - A_e) / (A_e - A_\infty) = C_e / (C_0 - C_e) \quad (4.14)$$

轴向配位反应的平衡常数 K 可表示为:

$$K = [\text{SL}_n]_e / [\text{S}]_e [\text{L}]_e^n = C_e / [(C_0 - C_e) (C_{L,0} - nC_e)^n] \quad (4.15)$$

当 $C_{L,0}$ 大大过量时 $C_{L,0} \gg nC_e$ 时, 式 (4.15) 可简化为:

$$K = C_e / [(C_0 - C_e)C_{L,0}^n] \quad (4.16)$$

将式 (4.14) 代入 (4.16), 得到:

$$K = (A_0 - A_e) / [(A_e - A_\infty)C_{L,0}^n] \quad (4.17)$$

上式变形为:

$$(A_0 - A_e) / (A_e - A_\infty) = K \cdot C_{L,0}^n \quad (4.18)$$

两边取对数, 得:

$$\ln[(A_0 - A_e) / (A_e - A_\infty)] = \ln K + n \cdot \ln C_{L,0} \quad (4.19)$$

通过改变不同客体的浓度, 就可以测量 A_0 , A_e , A_∞ 。通过以 $\ln[(A_0 - A_e) / (A_e - A_\infty)]$ 对 $\ln C_L$ 做线性回归, 便可以求出配位数 n 及平衡常数 K 。

实验中由于反应自始至终都存在着平衡, 所以测量体系反应完全时的吸光度值 A_∞ 往往比较困难。为使实验确定的 A_∞ 更接近真实值, 我们采用的方法是: 在反应体系中逐步增加客体的浓度, 测定相应的吸光度值, 直至再加入客体时, 吸光度值不再变化为止。认为此时的吸光度就近似为反应完全时的反应体系的吸光度 A_∞ , 进而求得反应的配位数 n 。

2. 平衡常数 K 的计算

利用方程 (4.19), 除了可以得到配位数 n 以外, 还可以得到平衡常数, 但是这样的计算方法误差很大, 因为 n 的误差将影响 K 的数值。实验表明当研究体系的 n 均为 1 时, 可按下面的方法精确推导计算 K 的公式。

在假设配位数 $n=1$ 的条件下, 式 (4.6) (4.7), (4.8) 可以写成下式:

$$A_0 = \varepsilon_S \cdot C_0 \quad (4.20)$$

$$A_e = \varepsilon_S \cdot (C_0 - C_e) + \varepsilon_L \cdot (C_{L,0} - C_e) + \varepsilon_{SL} \cdot C_e \quad (4.21)$$

$$A_\infty = \varepsilon_L \cdot C_{L,0} + \varepsilon_{SL} \cdot C_0 \quad (4.22)$$

(4.20) - (4.21), 得,

$$A_0 - A_e = (\varepsilon_S - \varepsilon_{SL}) \cdot C_e \quad (4.23)$$

(4.20) - (4.22), 得,

$$A_0 - A_\infty = (\varepsilon_S - \varepsilon_{SL}) \cdot C_0 \quad (4.24)$$

(4.23) / (4.24), 得

$$(A_0 - A_e) / (A_0 - A_\infty) = C_e / C_0 \quad (4.25)$$

$$K = C_e / [(C_0 - C_e)(C_{L,0} - C_e)] = (C_e / C_0) / [(1 - C_e / C_0)(C_{L,0} - C_e)] \quad (4.26)$$

实验条件采用 $C_{L,0} \gg C_0$ 时, 则 $C_{L,0} - C_0 \approx C_{L,0}$, 将上式取倒数得:

$$1/K = C_{L,0} (C_0 - C_e) / C_e \quad (4.27)$$

将 (4.25) 代入 (4.27) 并取对数:

$$\ln[(A_0 - A_e)/(A_e - A_\infty)] = \ln K + \ln C_{L,0} \quad (4.28)$$

以 $\ln[(A_0 - A_e)/(A_e - A_\infty)]$ 对 $\ln C_{L,0}$ 作线性回归, 即可求出平衡常数 K 。

3. 平衡常数的另一种求法

由于测量完全反应体系时的吸光度值 A_∞ 非常复杂, 在测定了反应的化学计量数 n 后, 采用了一个不用完全反应时体系的吸光度 A_∞ 的计算方法来计算平衡常数 K 。

用 (4.9) / (4.12), 得:

$$C_0 / C_e = [(\epsilon_{SL} - \epsilon_S) / \epsilon_S] \times [A_0 / (A_e - A_0)] \quad (4.29)$$

因为在一定波长下 ϵ_{SL} , ϵ_S 均为常数, 所以令:

$(\epsilon_{SL} - \epsilon_S) / \epsilon_S = 1/E$, 并将 (4.29) 代入 (4.16) 式, 整理得

$$A_0 / (A_e - A_0) = E / K C_{L,0}^n + E \quad (3.30)$$

根据上式, 以 $A_0 / (A_e - A_0)$ 对 $1/C_{L,0}^n$ 作线性回归, 就可以得到平衡常数 K 和常数 E 。

4. Rose - drago 方法求算平衡常数 K

对于一般的配位反应, 只要满足 $C_{L,0} \gg C_0$, 就可以采用式 (4.19) 的方法, 但对于某些配合反应, 由于其反应速度很大, 平衡常数很高, 以致于还没有达到客体浓度大过量的时, 反应就已经接近完成, 这时 (4.19) 的方法就不适用了, 而只能采用一种精确的计算方法, 下面介绍 Rose-Drago 方法: 这种方法只适用于 1: 1 的加和反应, 即 $n = 1$ 。

$n = 1$ 时, (4.15) 式可展开为:

$$K = C_e / (C_0 C_L - C_e C_{L,0} - C_0 C_e + C_e^2)$$

$$\text{则: } 1/K = C_e - C_0 - C_{L,0} + C_0 C_{L,0} / C_e \quad (4.31)$$

$$(4.12) \text{ 可写成 } C_e = (A_0 - A_e) / (\epsilon_S - \epsilon_{SL}) \quad (4.32)$$

由于配体在测量波长下没有吸收, 即 $\epsilon_L = 0$ (前面已经说明)

(4.32) 代入 (4.31) 式简化得:

$$1/K = (A_c - A_0) / (\epsilon_{SL} - \epsilon_S) - C_0 - C_{L,0} + C_0 C_{L,0} [(\epsilon_{SL} - \epsilon_S) / (A_c - A_0)] \quad (4.33)$$

以上便是 Rose-drago^[8] 方法的主要内容, 对于一个实际体系来说, (4.33) 式只有平衡常数 K 和摩尔消光系数 ϵ_{SL} 是未知量, 理论上可以采用解方程组的方法求出未知量, 但是实际操作则会引入相当大的误差, 而且对于某些精度方程组不好的实验数据来说, 方程可能是无解的。我们的做法是: 测定一组 (通常是 8 个或 8 个以上) 固定金属 Salen 浓度而改变客体浓度的平衡体系的吸光度 A_c 值, 借助于 Origin6.0 的函数功能, 对每一个吸光度 A_c 值绘制实验曲线, 既 $1/K$ 对 $\Delta\epsilon$ ($\epsilon_{SL} - \epsilon_S$) 作图, 通过搜索 $\Delta\epsilon$ 的不同值域范围, 就能找到这组曲线的交点。(交点通常是一个很小的范围)。通过计算交点的平均值, 得到配合反应的平衡常数 K 。

§4.3.5 配合物体系的分子力学和量子化学计算

咪唑类和吡啶类的理论计算采用的程序是 Gaussian 94。分子力学计算采用 Tripos 力场, 主-客体体系的最低能量构象采用系统搜索的方法, 系统搜索的条件是: 在单晶结构的基础上加上配位的客体小分子, 加上电荷, 以主体中心的金属锌与配体上配位的氮原子所形成的 Zn-N 键为旋转轴进行旋转。2° 为步长, 客体分子绕 Zn-N 键旋转 360°, 梯度为 0.05Kcal/mol, RMS(最小标准偏差)为 0.05, 将得到的构象做构型优化, 得到的多个构象中能量最低者即是我们所需要的最低能量构象。将得到的最低能量构象再进行优化, 然后用于量子化学计算。

§4.4 结果与讨论

§4.4.1 UV-vis 光谱滴定图

从图 4.2.1 和 4.2.2 的主体 SalenZn 随着配体浓度变化的等吸光点曲线中可以看出, 随着配体浓度的增加, 354nm 处吸光度逐渐降低, 而在 318nm 处的吸光度逐渐升高, 各个吸收曲线交于一点。这反映了反应物 SalenZn 逐渐消耗 (354nm), 生成物 (318nm) 逐渐生成的过程, 产物的吸收峰相对于主体峰发生了蓝移。

虽然客体之间的差异很大, 但却有着相似的光谱变化规律, 说明所有主客体

配合物的结构相似,或者说它们的配合物反应类型是相似的。为了解释这一现象,我们对 SalenZn 与咪唑类,吡啶类形成的两类配合物的构象进行了分子力学优化,优化后的最低能量构象如图 4.4.1 所示(以 SalenZn-Im 为例),以所得最低能量构象为起点,用 Gaussian94 中的 3-21G 基组进行了量子化学计算,计算的部分结果列于表 4.4.1 中。

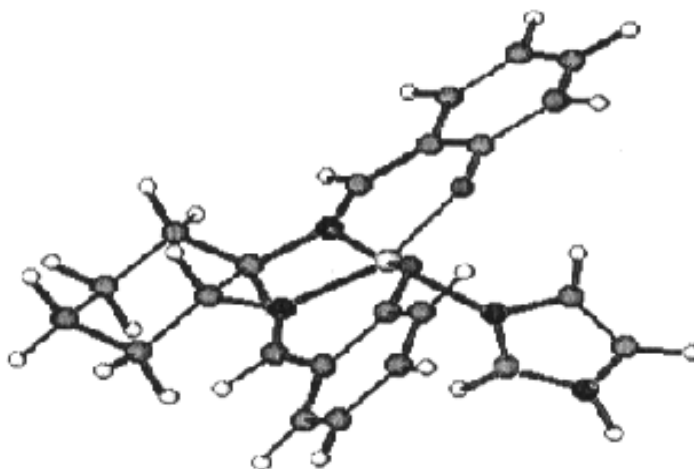


图 4.4.1 SalenZn-Im 最低能量构象

表 4.4.1 量化计算部分电荷 Q 和能量 E 结果

	SalenZn-Im	SalenZn-Py	SalenZn	Im(L)	Py(L)
Q[O (1)]	-0.813832	-0.824113	-0.795926		
Q[O (2)]	-0.833482	-0.844752	-0.800797		
Q[N (3)]	-0.856696	-0.858363	-0.92282		
Q[N (4)]	-0.918718	-0.922267	-0.927360		
Q[N (G)]	-0.834683	-0.848491		-0.651551	-0.646830
Q[Zn]	1.276924	1.301762	1.201514		
E(Total energy)	-3014.715	-3036.485	-2788.7	-223.52	-245.29
E(HOMO)	-0.24373	-0.25019	-0.2532	-0.33513	-0.35792
E(LUMO)	0.10552	0.09989	0.08522	0.22006	0.13055
ΔE (L-H)	0.34925	0.35008	0.34054		

由表 4.4.1 中数据可知, 对于客体与锌配合的 N(G)而言, 它与主体配位后负电荷增加, 配合后与锌相连的氮 (N(3),N(4)) 的负电荷降低, 而锌的正电荷增加。当把配合物分为 SalenZn 和咪唑或吡啶两部分来计算它们各自体系的总电荷时, SalenZn 为负电荷(-0.0387 或-0.0741), 相应的咪唑和吡啶的正电荷分别为 0.0387,0.0741, 所以不能用 Coulterman^[9]理论解释此体系在分子识别中的光谱变化。Coulterman 认为, 电子密度从中心金属传递给外围部分将使光谱向低能方向移动。一个更合理的解释为: 主客体的配合虽然使整个体系的能量降低, 但配合物的最低空轨道与最高占有轨道之间的能差较之主体分子的能差升高(表 4.4.1) 电子由基态跃迁到激发态变得困难, 同时由激发态回到基态的能量将增加, 表现在光谱上就是谱带向短波方向移动, 即蓝移。咪唑类与吡啶类客体有不同程度的蓝移, 可归因于两个 π 电子体系不完全相同, 它使主客体配合物的最高占有轨道与最低空轨道之间的能差有所不同^[10]。

§ 4.4.2 配位数 n 的确定

本文以合成的手性 SalenZn 为主体, 咪唑 (Im), 2-甲基咪唑 (2-MeIm), 2-乙基-4-甲基咪唑 (EMIm), 2-巯基-1-甲基咪唑 (SMIm) 等四种咪唑类和吡啶 (Py), 3-甲基吡啶 (3-Py), 3, 5-二甲基吡啶 (3, 5-Py), 2, 4-二甲基吡啶 (2, 4-Py), 2, 4, 6-三甲基吡啶 (2, 4, 6-Py) 等五种吡啶类化合物为客体, 研究了客体的结构对识别能力的影响。我们着重对主客体之间的轴向配位反应进行了研究。为了定量地测定 n 值, 将每次测量的吸光度 A_c 和配体浓度 C_{L_0} 代入 (4.19) 式, 以 $\ln[(A_0-A_c)/(A_c-A_\infty)]$ 对 $\ln C_{L_0}$ 作图, 得到的数据基本上呈线性关系 (图 4.4.3 给出了一个典型的例子), 进行线性拟合后, 得到的斜率 n 值列于表 4.4.2 中。

表 4.4.2 各类配合物的配位数及相关系数 (25°C)

客体	n	r
Py	0.99965	0.9983
3-Py	1.0245	0.9989
3,5-Py	1.0598	0.9999
2,4-Py	1.1023	0.9973
2,4,6-Py	1.01027	0.9956

SMIm	1.0068	0.9978
EMIm	1.1001	0.9957

从表中的数据可以看出,所有主客体的反应均按照 1:1 的比例进行的。这与文献报道的锌配位采取一配位的结果一致^[10]。另外,我们采用 Rose-Drago 方法,即根据(4.33)式,对咪唑及 2-甲基咪唑的配位体系以 $1/K$ 对 $\Delta \epsilon$ 作图绘制的数条曲线都能够较好地交于一点,(图 4.4.5)(附录),这本身也很好的证明了反应体系本身发生 1:1 的加和反应,因为对于非 1:1 的加合反应,以 $1/K$ 对 $\Delta \epsilon$ 作图是找不到一组交点的。

我们在 25°C 时求出各类配体的配位数 n 以后,在 A_{∞} 比较难于测定的情况下,就可以利用 (4.30) 式,以 $A_0/(A_e-A_0)$ 对 $1/C_{L_0}^n$ 作图,求出平衡常数 K (图 4.4.6 附录中)。

由配位场理论可知^[11], $Zn(II)$ 是具有 d^{10} 电子组态的体系,一般优先形成四面体场。当一些配体或离子与具有近四方平面形的 $SalenZn$ 作用时,会削弱它们的成键作用(从后面的量化计算结果也可以看出这一点),因此金属略微凸出 $Salen$ 平面的外面,主体化合物具有反磁性,其电负性允许接受第五个配位体^[11]。

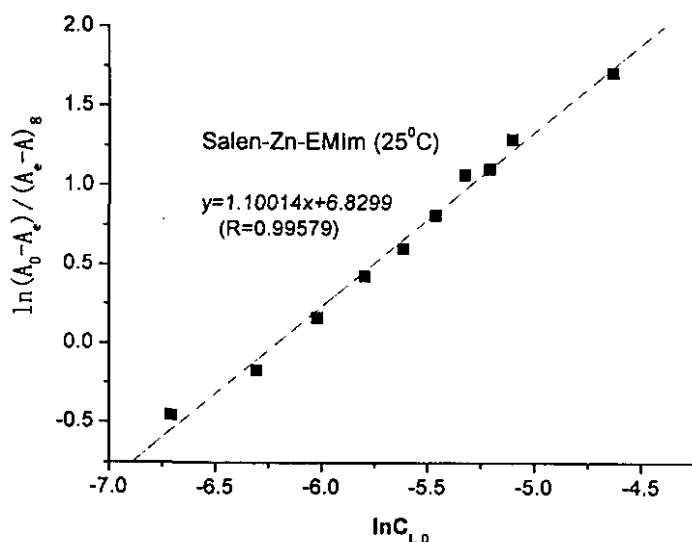


图 4.4.3 25°C, $CHCl_3$ 溶液中, $SalenZn$ 与 $EMIm$ 反应的 $\ln[(A_0 - A_e)/(A_e - A_{\infty})]$ 对 $\ln C_{L_0}$ 的线性拟合曲线

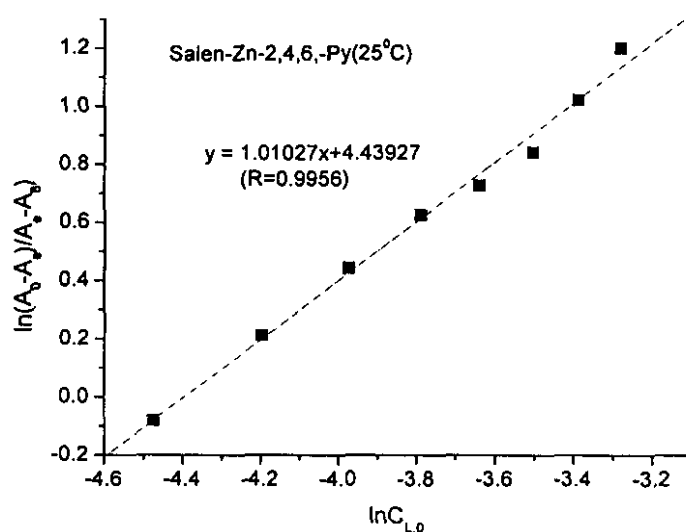


图 4.4.4 25⁰C, CHCl₃ 溶液中, 2,4,6-Py 与 SalenZn 配位反应

$\ln[(A_0-A_e)/(A_e-A_\infty)]$ 对 $\ln C_{L_0}$ 的线性关系曲线

§4.4.3 平衡常数 K 的测定

测定的 20、25、30、35 °C 等四个温度的各类咪唑和吡啶配体与 SalenZn 主体轴配反应的平衡常数的数值列于表 4.4.3 中。典型的 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图线性关系如图 4.4.8。

表 4.4.3 三氯甲烷中 SalenZn 与咪唑和吡啶类客体的配位平衡常数

guest	K/(mol ⁻¹ ·L ⁻¹)			
	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
2-Melm	8.01×10^4	6.55×10^4	4.78×10^4	3.82×10^4
SMIm	2.72×10^3	2.12×10^3	1.75×10^3	1.42×10^3
EM-Im	1.10×10^3	9.25×10^2	7.66×10^2	6.06×10^2
Im	2.22×10^5	1.644×10^5	1.153×10^5	7.688×10^4
Py	1.12×10^2	9.03×10^2	7.18×10^2	5.77×10^2
3-Py	5.33×10^2	4.38×10^2	3.90×10^2	3.34×10^2
3,5-Py	3.35×10^2	2.65×10^2	2.10×10^2	1.56×10^2
2,4-Py	1.26×10^2	1.00×10^2	0.79×10^2	0.65×10^2
2,4,6-Py	0.93×10^2	0.85×10^2	0.68×10^2	0.63×10^2

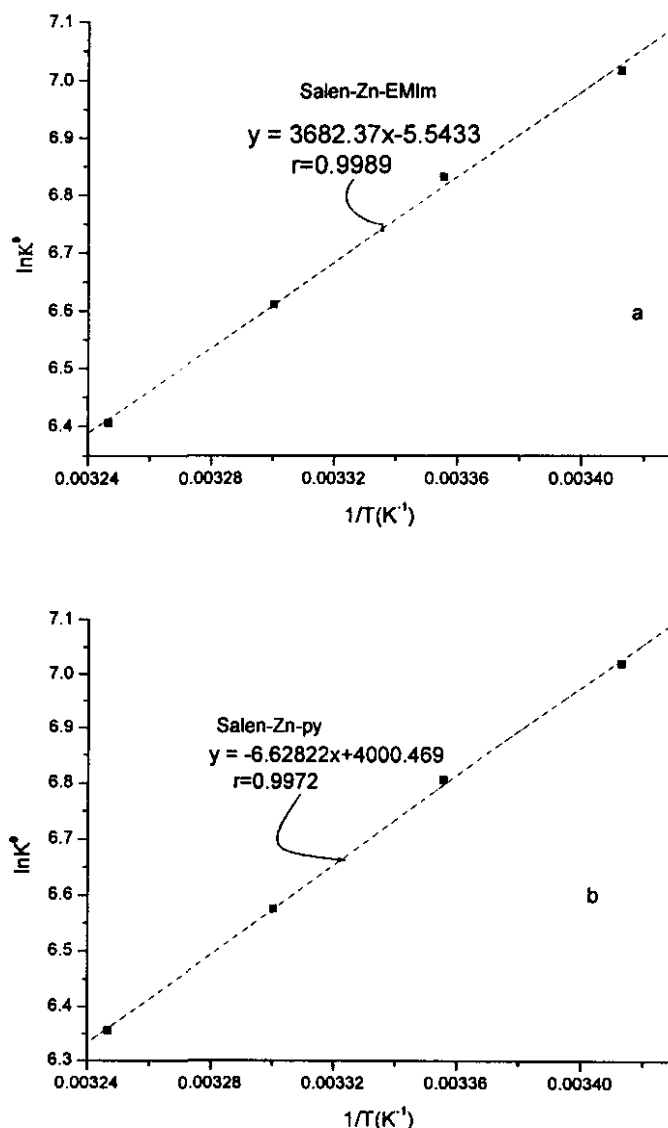


图 4.4.8 $\ln K^\circ \sim 1/T$ 曲线 (a) SalenZn-EmIm, (b) SalenZn-Py ($K^\circ = K/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L})$)

§4.4.4 影响平衡常数稳定性的因素

1. 客体分子结构的影响

从分子识别的观点来看，主客体之间结合能力的影响是多方面的。配位氮原子的亲核性，空间位阻，氢键等因素都会影响它与主体的结合能力。从表 4.4.3 中的数据可知，平衡常数咪唑类： $K(\text{Im}) > K(2\text{-MeIm}) > K(\text{SMIm}) > K(\text{EMIm})$ ；吡啶类： $K(\text{Py}) > K(3\text{-Py}) > K(3,5\text{-Py}) > K(2,4\text{-Py}) > K(2,4,6\text{-Py})$ 按上述顺序依次递减。从平衡常数的顺序可以看出，两类客体中环上相同位置的取代基体积越大，

空间位阻越大，相互排斥能越大，因此平衡常数越小。这可以从考察客体的亲核性对主体的结合能力方面给予解释，所有的客体分子都用 Tripos 力场进行构象优化，并用 3-21G 基组进行了量化计算。将计算的与锌配位的氮原子净电荷列在表 4.4.4 中。

表 4.4.4 配体的配位氮原子净电荷 (Im, Py)

配体	N-净电荷	配体	N-净电荷
2,4,6-Py	-0.715917	Im	-0.651551
2,4-Py	-0.683109	2-Me-Im	-0.686477
3,5-Py	-0.653009	2-SM-Im	-0.700342
3-Py	-0.651143	EM-Im	-0.69615
Py	-0.646830		

上表数据表明，配体的配位活性中心即配位氮原子的原子净电荷绝对值的大小顺序为：吡啶类：2,4,6-Py > 2,4-Py > 3,5-Py > 3-Py > Py；咪唑类：EMIm > 2-SM-Im > 2-Me-Im > Im。若从电子效应的角度来说，对于同一主体，轴向配位反应的平衡常数顺序应该与上述的电荷绝对值顺序一致，但实验结果显示这两个系列的电荷顺序绝对值与平衡常数顺序正相反。这是因为对于配位反应，客体与主体配位能力的大小不仅仅取决于电子效应，空间效应也是一重要因素。对于某一类客体，电子效应是主要的作用，而另一类客体则空间因素是主要作用，并且有的客体要综合考虑两种效应共同作用。对于上述吡啶类客体，甲基是推电子取代基，从电子效应看，应该是取代甲基越多，吡啶环上电子云密度增加，有利于轴配反应的进行，但从实验结果可以看出，空间位阻对平衡体系的影响比较大，如 2,4-Py 和 3,5-Py 两个客体的电子效应相同，2,4 位的甲基对配位的氮原子空间位阻的影响比 3,5 位甲基的位阻大，所以后者的平衡常数比前者大，这足以证明空间效应起主要作用。同理，对于咪唑类客体体积大小顺序为，EMIm > 2-SMIm > 2-MeIm > Im，平衡常数顺序刚好与此相反^[12]，也证明是空间位阻效应的影响较大。

2. 温度的影响

1) 热力学参数 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 的计算

根据表 4.4.3 中的数据，由 Van't Hoff 方程：

$$\ln K^\ominus = -\Delta_r H_m^\ominus / RT + \Delta_r S_m^\ominus / R \quad (4.34)$$

可知, $\ln K^\ominus$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 将数据进行拟合处理后, 从得到的斜率和截距即可求出 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$, 再根据 Gibbs 自由能公式 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$, 可以得到 Gibbs 自由能的变化值。图 4.4.5 给出了 SalenZn 与 EMIm 体系的 $\ln K^\ominus$ 对 $1/T$ 作图为例, 其它体系的图形附在附录中。表 4.4.5 给出了各体系的热力学函数数据。

表 4.4.5 咪唑和吡啶系列配合物的热力学函数及相关系数 r:

Guest	$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{KJ}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	r
Im	-53.020	-78.346	-29.661	0.9969
2-MeIm	-42.750	-51.261	-27.466	0.9998
SMIm	-32.519	-45.261	-19.022	0.9962
EMIm	-29.695	-42.983	-16.879	0.9964
Py	-33.256	-55.101	-16.827	0.9972
3-Py	-28.580	-45.355	-26.181	0.9981
3,5-Py	-34.384	-69.006	-13.809	0.9991
2,4-Py	-27.327	-53.401	-11.405	0.9979
2,4,6-Py	-24.056	-44.151	-10892	0.9994

从表 4.4.4 中的数据可以看出, 两类客体与主体形成的配合物的平衡常数在一定温度下有一变化规律, 但他们的焓变和熵变之间却没有相似的规律, 这表明主客体结合受多种因素的影响, 由方程

$$-\Delta_r G_m^\ominus = -\Delta_r H_m^\ominus + T \Delta_r S_m^\ominus = RT \ln K^\ominus$$

可知, $-\Delta_r H_m^\ominus$ 越大, $\Delta_r S_m^\ominus$ 越小, 则 K^\ominus 越大。轴配反应的焓变 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, 表明反应是放热反应; 反应后的物种数减少, 故熵降低。所以本文研究识别体系反应进行的驱动力是焓变和熵变共同作用的结果。

2) 焓-熵补偿关系

人们在研究分子识别过程中, 用主客体配合物的热力学参数的测定解释主-客体配位作用的机理和影响因素时发现了焓熵补偿关系, 它是许多生物和化学变化中普遍存在的规律。如冠醚, 环糊精, 杯芳烃, 卟啉, 抗生素, DNA/RNA 等在配位过程中都存在着明显的焓-熵补偿关系。最早的焓-熵补偿关系由 Leffler 在研究化学平衡和动力学中的自由能和活化自由能变化时提出的^[12]。焓变和熵变之间呈现的变化规律普遍存在于主客体化学中, 以 ΔH 对 $T \Delta S$ 作图, 有明显的线性关系,

设斜率为 α ，截距为 $T \Delta S_0$ ，研究体系的焓-熵补偿关系可用下面的方程来描述：

$$T \Delta S = \alpha \Delta H + T \Delta S_0 \quad (4.35)$$

焓-熵补偿效应对于分析主-客体作用，是一种方便而有效的工具^[12]。它很好的解释了所有主体配位作用的性质。 α 和 $T \Delta S_0$ 分别表示提高分子识别过程中的体系构象变化大小和去溶剂化程度^[13]。这样就可以用宏观识别反应的信息来研究微观的反应过程。

根据 (4.35) 式对实验数据进行拟合，得到的以 SalenZn 为主体，吡啶类或咪唑类为客体体系的焓-熵补偿关系方程：

吡啶类： $T \Delta S = 0.70829 \Delta H + 3695.88$

咪唑类： $T \Delta S = 0.46285 \Delta H + 1223.15$

熵的因素对决定配合物稳定性也有一定的作用，因为一方面配体要经历构型的变化以适应与金属离子的配位，包括最大限度的适应金属离子-配体相互作用和尽量避免因配位而导致的配体变形应力；另一方面原来被溶剂化的主体和配体分子必须脱出溶剂分子以利于进行配位，这样配体的构型变化和主体的脱溶剂化就成为通过熵的变化而影响主体金属离子-配体相互作用的关键。从上式中的 α 和 $T \Delta S_0$ 可以看出，这两种配体的构象变化和去溶剂化程度都不太大。这主要是吡啶和咪唑系列都是比较稳定的共轭环状结构。

§ 4.5 SalenZn-咪唑，SalenZn-吡啶类配合物体系的理论研究

为了更好的解释咪唑类，吡啶类与 SalenZn 的配合物体系分子识别的关系，本文从理论的角度对分子识别行为进行探讨，量子化学计算采用 Gaussian 94 程序，3-21G 基组进行。

§4.5.1 轨道能量 (HOMO) 的影响

表 4.5.1 咪唑，吡啶配合物的 HOMO, LUMO 能级(e,u)

配合物	$E_H(\text{HOMO})$	$E_L(\text{LUMO})$	ΔE_{L-H} (HOMO-LUMO)
S-EMIm	-0.24253	0.10092	0.34345
S-2-Melm	-0.24649	0.10037	0.34686
S-SHIm	-0.24387	0.10469	0.34856

S-Im	-0.25373	0.10552	0.35925
S-3,5-Py	-0.24938	0.09980	0.34918
S-2,4-Py	-0.24851	0.10044	0.34895
S-2,4,6-Py	-0.24619	0.09853	0.34872
S-3-Py	-0.24951	0.09657	0.34608
S-Py	-0.25019	0.09989	0.35008
SalenZn	-0.25532	0.08522	0.34054

从配合物的 HOMO, LUMO 轨道能级可以看出, HOMO 为负值, LUMO 轨道为正值, 说明生成的配合物稳定的^[17]; 而且对于同一类配体的配合物的 HOMO 轨道的能量来说, 它的绝对值越大, 配合物越稳定。表中绝对值大小顺序与平衡常数顺序一致。另外, 从 HOMO 与 LUMO 轨道的能量差可以看出, 配合物的能量差较配合前主体的能量差增加, 说明在配合后, 电子在 HOMO 和 LUMO 轨道之间跃迁能量增加, 表现在电子吸收光谱上为最大吸收波长向短波方向移动。

§4.5.2 配合物净电荷的影响

表 4.5.2 咪唑类配合物的净电荷 (与锌原子相连的 N, O 原子)

Im series	SalenZn	S-Im	S-2-MeIm	S-EMIm	S-2-ShIm	S-Py
O(1)	-0.795926	-0.813832	-0.810698	-0.6404464	-0.808889	-0.849557
O(2)	-0.800797	-0.833482	-0.829067	-0.747158	-0.831816	-0.825074
N(3)	-0.92282	-0.856696	-0.856037	-0.844559	-0.858852	-0.856542
N(4)	-0.927360	-0.918718	-0.918896	-0.869133	-0.924882	-0.919227
Zn	1.201514	1.276924	1.298250	1.341199	1.290205	1.308838
N(G)*		-0.834683	-0.872499	-0.947770	-0.845696	-0.652593
N(L)*		-0.651551	-0.686477	-0.700342	-0.669615	0.728771

表 4.5.3 吡啶类配合物主要原子净电荷 Q

Py series	SalenZn	S-Py	S-3-Py	S-3,5-Py	S-2,4-Py	S-2,4,6-Py
O(1)	-0.795926	-0.824113	-0.829547	-0.822876	-0.820731	-0.838493
O(2)	-0.800797	-0.844752	-0.579414	-0.822272	-0.840329	-0.821319

N(3)	-0.92282	-0.858363	-0.755384	-0.859915	-0.848922	-0.845451
N(4)	-0.927360	-0.922267	-0.953105	-0.920425	-0.910071	-0.906807
Zn	1.201514	1.301762	1.318584	1.295822	1.299511	1.329006
N(G)		-0.848491	-0.911547	-0.859498	-0.905822	-0.900990
N(L)*		-0.646830	-0.651143	-0.653009	-0.683109	-0.715917

* N (L), N (G) 表示客体分子配位前后氮原子净电荷,

表中的净电荷是配合物中与锌原子直接相连的 N, O 的数据, 从数据可以看出, 客体分子参与配位后, 主体锌原子的电荷比原来的 SalenZn 中锌原子电荷变得更正了, 而客体配位的氮原子净电荷变得更负, 说明主-客体之间发生了电荷转移。下面的键长数据也可以看出, 配合后, 主体 SalenZn 中 Zn-O, Zn-N 键的键长均变短, 而配位键 Zn-N (G) 与 Zn-N 键相差较大, 说明配合物的配位键 Zn-N (G) 比 Zn-N 弱。另外, 从键长的数据我们可以得出与配合物稳定性的关系, 键长越短, 键越稳定, 即生成配合物越稳定。理论计算的数据与实验结果一致。

表 4.5.4 配合物键长部分计算结果

complexes	Zn-O1	Zn-O2	Zn-N3	Zn-N4	Zn-N(G)
S-2, 4, 6-Py	1.8276	1.8732	1.9483	1.9370	1.9955
S-2, 4-Py	1.8822	1.8358	1.9402	1.9296	1.9778
S-3, 5-Py	1.8717	1.8281	1.9252	1.9146	1.9596
S-3-Py	1.8715	1.8284	1.9254	1.9145	1.9591
S-Py	1.8716	1.8286	1.9252	1.9143	1.9584
S-EMIm	1.8729	1.8298	1.9224	1.9117	1.9683
S-SMIm	1.8750	1.8323	1.92651	1.9146	1.9676
S-2-MeIm	1.8728	1.8296	1.9219	1.9113	1.9621
S-IM	1.8722	1.8292	1.9214	1.9107	1.9584

§4.6 识别体系的量化计算

为了研究主体 SalenZn 分子对咪唑和吡啶类客体分子的识别能力的差异, 从理论化学角度, 用分子力学和量子化学相结合的方法, 探讨了客体结构对识别能力的影响。首先用分子力学方法得到主-客体配合物的最低能量构象, 力场采用

Tripos 力场, 构象搜索采用系统搜索的方法, 再经过分子力学优化得到最低能量构象, 如图 4.6.1 和图 4.6.2, 然后在此构象的基础上用量子化学计算的方法计算了配位前后自洽场能量的变化。

分子力学和量子化学的计算条件如下:

主体 SalenZn 结构取自 X-射线单晶衍射数据, 在 Tripos 力场下, 采用系统搜索方法, 寻找最低能量构象, 加上优化后的客体分子, 然后固定主体 SalenZn 的相对原子坐标, 使咪唑分子绕 Zn-N 键旋转 360° , 以 2° 为步长, 再进行优化, 在得到的全部构象中选取能量最低者作为我们研究的对象, 再一次进行分子力学优化。

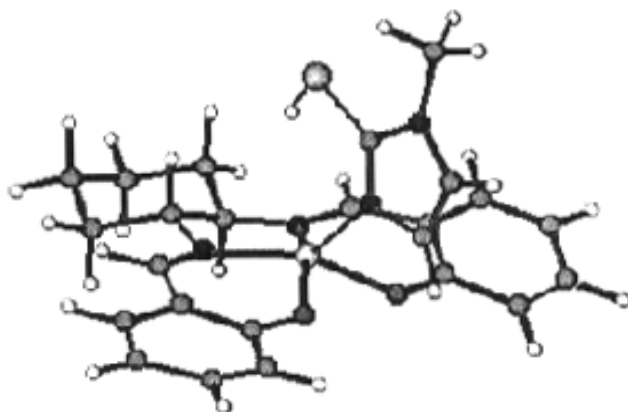


图 4.6.1 SMIm-SalenZn 体系最低能量构象

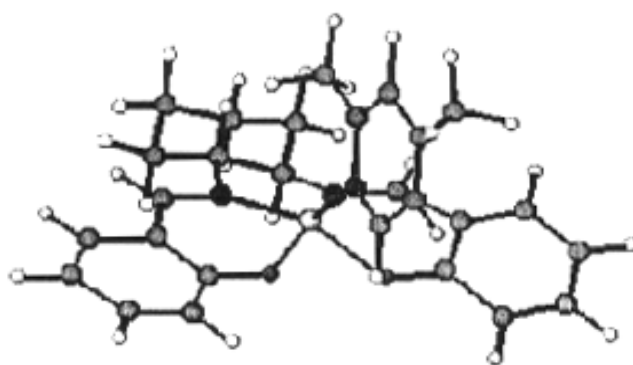


图 4.6.2 2,4-Py-SalenZn 体系最低能量构象

图 4.6.3 —4.6.5 为主客体配合物的旋转角度与能量关系图。从三个旋转角度与能量的关系图中可以看出, 对于没有取代基的咪唑和吡啶来说, 在室温条件下,

0-360° 内都可以旋转, 经过的能垒不是很高, 都有稳定构象存在。最低能量构象分别产生在 50° 和 230° 两个角度附近。而在图 4.6.5 中, 由于 2-MeIm 的咪唑环上有一个甲基存在, 当咪唑环绕 Zn-N 键旋转时, 甲基取代基与主体 SalenZn 上的手性氢相互作用, 产生一定的排斥能, 所以表现在图中能垒跨度很大, 在 0-100° 之间, 一直处于较低的能量状态, 在 150-200°, 270-340° 这两个阶段, 仅依靠室温提供的能量是不能够克服基团之间的排斥力的。所以这部分的构象将处于更高的能量状态, 其值将超出设定的能量阈值而被除去, 表现在图中出现断线区。

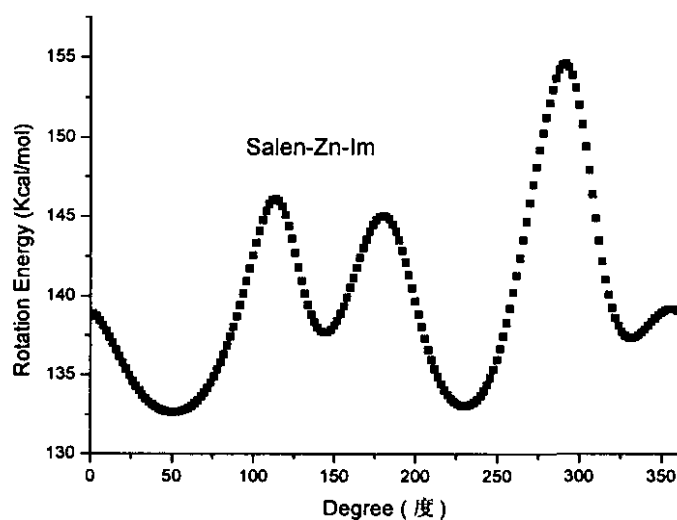


图 4.6.3 SalenZn 与咪唑体系的旋转角度与能量的关系

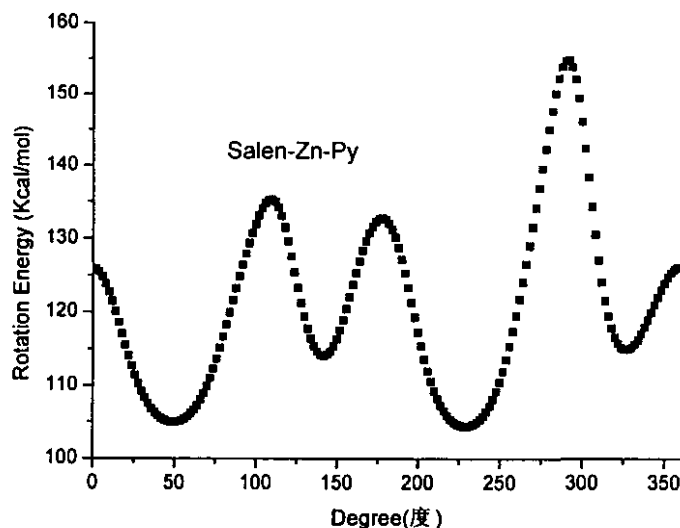


图 4.6.4 SalenZn 与吡啶体系的旋转角度与能量的关系

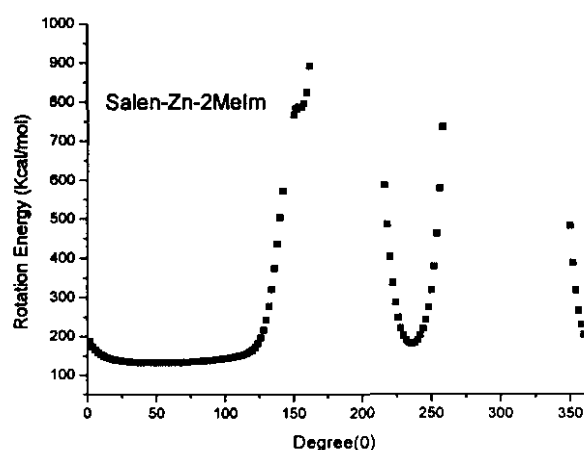


图 4.6.5 主体与 2-MeIm 体系旋转角度与能量的关系

表 4.6.1 主客体缔合前后的能量变化 (单位: a.u.)

Guest	E(G)	E(H)	E(GH)	ΔE
Im	-223.52		-3014.715	-2.495
2-MeIm	-262.35		-3053.544	-2.494
SMeIm	-657.78		-3448.969	-2.489
EMIm	-339.99		-3130.583	-1.893
Py	-245.29	-2788.70	-3036.485	-2.495
3-Py	-284.11		-3075.303	-2.493
3,5-Py	-322.94		-3114.133	-2.492
2,4-Py	-322.94		-3114.130	-2.490
2,4,6-Py	-361.75		-3152.937	-2.487

从表中可以看出, 配合物的稳定化能为负数, 即主-客体结合后能量降低, 体系处于稳定状态, 能量绝对值大小的顺序与配合物平衡常数一致。这主要是我们研究的主客体体系中, 主体和客体分子结构对配合物稳定性影响较明显, 对于主体分子而言, Salen 环上没有取代基, 只是在手性部位有两个手性氢, 它的立体因素会影响主-客体结合的稳定性; 对于客体咪唑类和吡啶类分子环上的取代基的大小和位置都会影响主客体结合的稳定程度, 同一类客体, 从紫外光谱滴定得到的平衡常数和理论计算上得到的结论一致。即稳定性顺序: 咪唑类为 S-Im > S-2-MeIm > S-SMeIm > S-EMIm; 吡啶类顺序为, S-Py > S-3-Py > S-3,5-Py > S-2,4-Py > S-2,4,6-Py。

§ 4.6.2 半经验(MNDO)方法计算反应热力学函数

表 4.6.2 咪唑, 吡啶类反应热力学计算数据

Complexes	$\Delta H(\text{J/mol})$	$\Delta G(\text{J/mol})$	$\Delta S(\text{J/mol}\cdot\text{K})$
S-2,4,6-Py	-1.58166E6	-1.50852E6	-245.31672
S-2,4-Py	-1.66702E6	-1.59468E6	-242.61328
S-3,5-Py	-1.70342E6	-1.62448E6	-264.75149
S-3-Py	-1.70363E6	-1.62594E6	-260.56866
S-Py	-1.70717E6	-1.63217E6	-251.54254
S-EMIm	-1.67564E6	-1.605E6	-236.95104
S-2-MeIm	-1.68402E6	-1.61062E6	-246.1709
S-SMIm	-1.67478E6	-1.60356E6	-238.87955
S-Im	-1.72034E6	-1.65049E6	-234.25642

从表中数据可以看出, 配位反应是一个自发放热的过程, (焓变, 自由能变化均为负) 也是一个熵减的过程, 由于计算是在真空条件下进行的, 而且没有考虑溶剂效应的影响, 所以计算结果的绝对值并没有实际意义, 但各反应之间的总体趋势是有用的, 可以用来验证我们的实验结果的规律性。从热力学函数顺序看, 与我们的实验结果符合得很好。

§4.7 圆二色光谱 (CD)

圆二色光谱是研究有机化合物分子三维结构的有效方法, 由于其可提供分子的绝对构型、构象以及反应历程的信息, 已经广泛应用于金属有机化学、配位化学、生物化学、药物化学等化学领域^[15] 成为有机结构分析的重要手段之一。近年来, CD 光谱在手性分子识别方面的应用有很大的发展, 如卟啉对氨基酸酯, DNA 的识别^[16], 环糊精, 杯芳烃对氨基酸, DNA 的识别等领域^[17], 已有了很好的应用。但应用在手性 SalenZn 金属配合物的分子识别方面的工作未见报道过。下面我们就咪唑类客体小分子与 SalenZn 的分子识别 CD 谱做一些探讨。

文献指出：手性大分子和非手性的小分子所组成的络合物在一定条件下在小分子的光谱吸收区域内是光学活性的^[18]，而我们研究的体系主体正是手性大分子与非手性的客体小分子结合的体系。

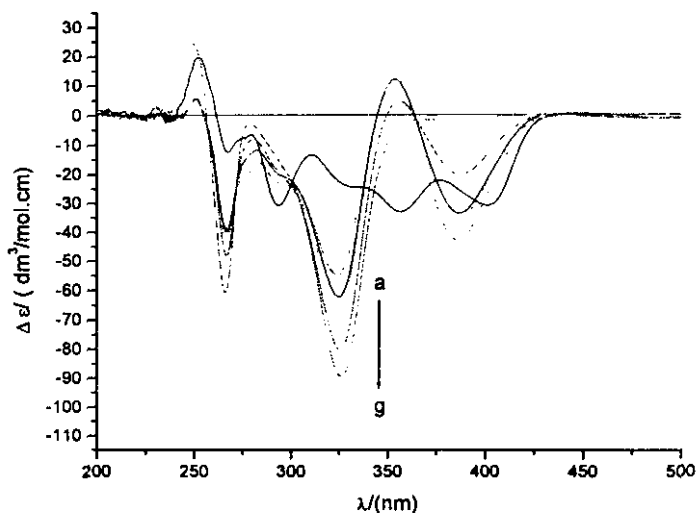


图 4.7.1 不同浓度的 2-Me-Im 与 SalenZn 体系配位的 CD 谱图(a-g 客体的浓度)

a. 0; b. 1.83×10^{-4} mol/L; c. 2.44×10^{-4} mol/L; d. 3.05×10^{-4} mol/L; e. 4.88×10^{-4} mol/L;
f. 6.1×10^{-4} mol/L; g. 1.22×10^{-3} mol/L.

图 4.7.1 中给出了 SalenZn 与 2-甲基咪唑的配位的 CD 光谱图，自由 SalenZn 化合物的 CD 光谱在 350nm、400nm、260nm、290nm 处均有负的 Cotton 效应，在 250nm 处有一正的特征吸收，在主体与客体形成配合物的过程中，可以看到主体分子的吸收峰（405nm）逐渐减弱，在 380nm、325nm、265nm 处有新的吸收峰产生，且随配体浓度增大而增强（325nm 处），这表明配合物形成过程的反应平衡在客体浓度增加的情况下逐渐向配合物一方移动，而且随着配体浓度的增大，在 375nm 有等吸光点出现，这是体系达到平衡时的一个标志。

图 4.7.2-4.7.4 是其它三种咪唑类客体与 SalenZn 配位的 CD 谱图，它们的变化规律与 2-甲基咪唑相类似：随着客体浓度的增加，主体的吸收峰强度（405nm）降低，而配合物吸收峰（325nm）强度增加，当客体浓度增加到一定程度时，主体和配合物的吸收强度不再改变。

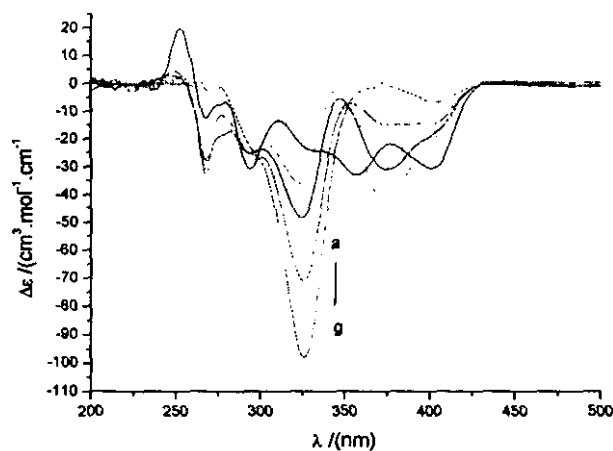


图 4.7.2 不同浓度的 SMIm 与 SalenZn 体系配位的 CD 谱图

- a. 0; b. 1.83×10^{-3} mol/L; c. 2.44×10^{-3} mol/L; d. 3.05×10^{-3} mol/L;
 e. 4.88×10^{-3} mol/L; f. 6.1×10^{-3} mol/L; g. 1.22×10^{-4} mol/L.

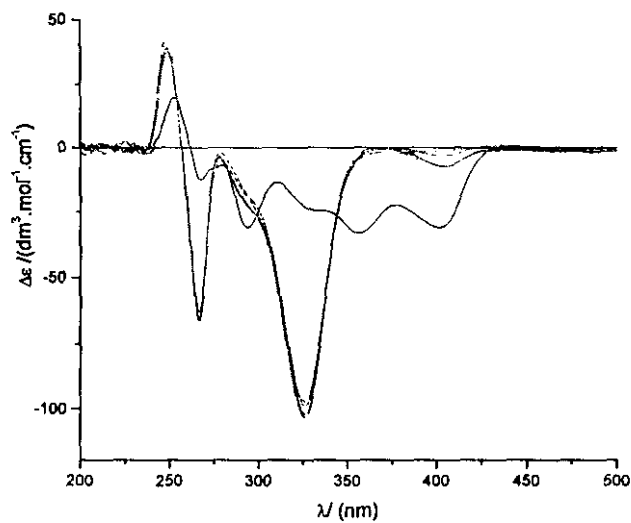


图 4.7.3 不同浓度的 Im 与 SalenZn 体系配位的 CD 谱图

- a. 0 mol/L; b. 1.20×10^{-4} mol/L; c. 2.40×10^{-4} mol/L; d. 3.60×10^{-4} mol/L;
 e. 6.0×10^{-4} mol/L; f. 8.4×10^{-4} mol/L;

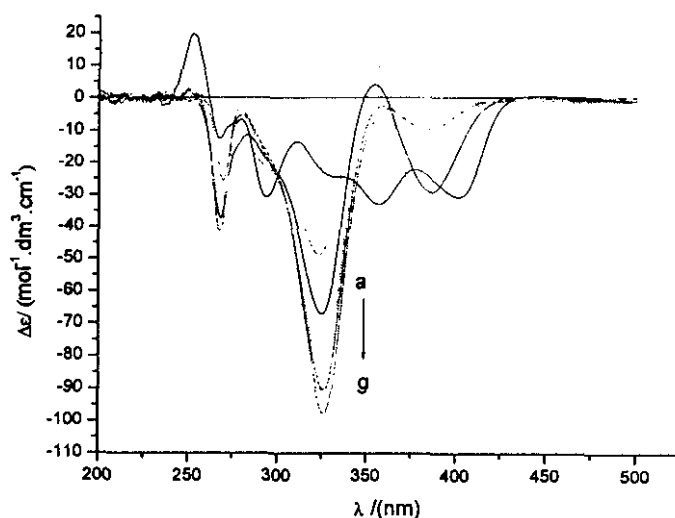


图 4.7.4 不同浓度的 EM-Im 与 SalenZn 体系配位的 CD 谱图

a. 0 mol/L ; b. $1.26 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$; c. $2.52 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$; d. $3.79 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$;
e. $5.05 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$; f. $6.31 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$; g. $1.26 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$.

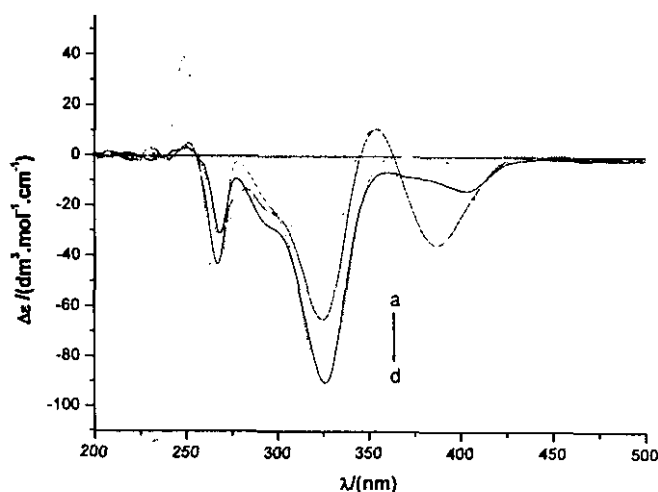


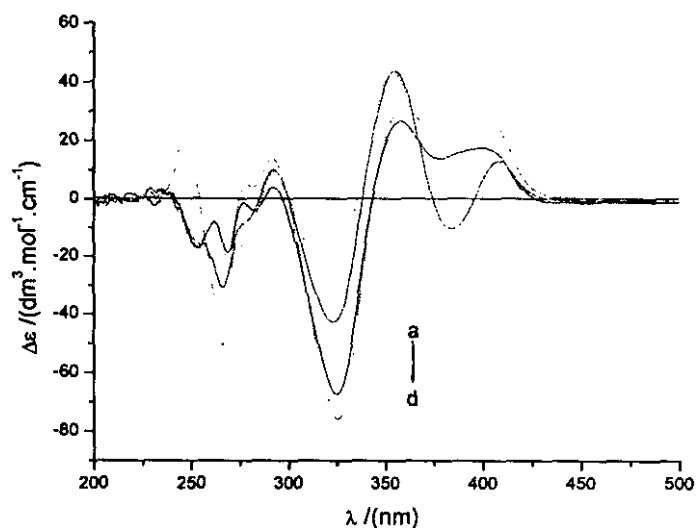
图 4.7.5 SalenZn 在相同浓度下的不同配体体系 CD 光谱比较

(SalenZn ($1.21 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$), a: EMIm; b: SMIm; c: 2-MeIm; d: Im;
客体咪唑类的浓度为 SalenZn 的 10 倍)

图 4.7.5 列出了相同浓度的咪唑、2-甲基咪唑、2-巯基-1-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑与主体 SalenZn 的配位平衡 CD 光谱图，从图中可以看出，当客体浓度相同时，各客体与主体的配位情况基本相同，在几乎相同的波数都有新物种生成。但咪唑与二甲基咪唑的生成物的吸收峰很强；而 2-巯基-1-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑吸收强度弱些。几种配合物吸收强度的不同，可以代表主-客体之间的配位

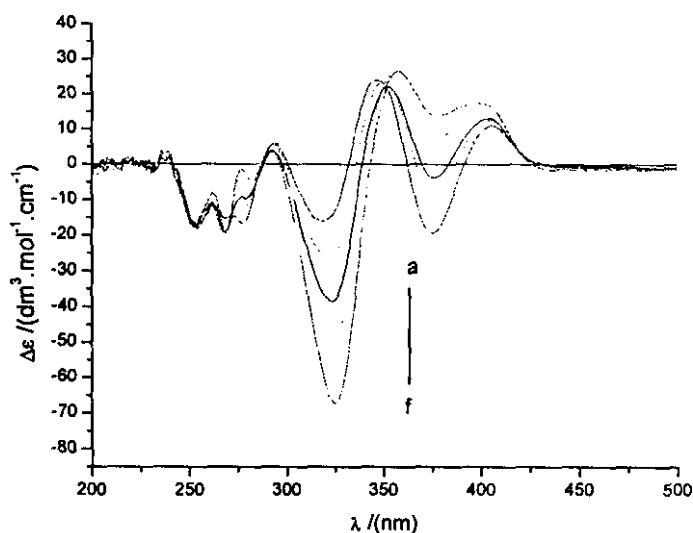
能力的不同,与前面测定的热力学平衡常数比较,二者的顺序非常一致。均表现为 $\text{Im} > 2\text{-MeIm} > \text{SMIm} > \text{EMIm}$ 。从而可从图中定性地得到各种配体与主体之间的配位能力的大小。

图 4.7.6 是 4.7.5 扣除主体 SalenZn 后轴配物的 CD 光谱图,从中可以更清楚看出主-客体配位能力的不同。



4.7.6 扣除主体背景后相同浓度不同客体的 CD 谱图

a: EMIm; b: SMIm; c: 2-MeIm; d: Im; 客体咪唑类的浓度为 SalenZn 的 10 倍



4.7.7 处理后不同浓度 SMIm 与主体 SalenZn 配位的 CD 谱图

a. $1.83 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; b. $2.44 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; c. $3.05 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;
d. $4.88 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; e. $6.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; f. $1.22 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

图 4.7.7 是不同浓度的 SMIm 与主体作用时，减去主体吸收强度的 CD 谱图，从图中可以看出，随着 SMIm 浓度的增加，配合物的吸收强度在各处（375nm，325nm）的吸收峰均增加，但在 355nm 左右有一个等吸收点，在 380nm 的负 Cotton 效应随着浓度的增加，逐渐变成正的 Cotton 效应，等平衡点附近的正 Cotton 效应逐渐向长波方向移动。

总而言之，从以上的讨论可知，用 CD 光谱研究手性分子识别，具有广阔的应用前景和实际意义。

结论

本章主要工作是采用紫外-可见光谱滴定法，对以 SalenZn 为主体的手性化合物，首次进行了对咪唑类，吡啶类客体小分子的手性分子识别的研究，并用分子力学和量子化学计算结合的方法，从理论上对其分子识别的行为给予解释和剖析。

1. 采用紫外光谱滴定方法 测定了该类配位反应的配位数、各类配合物随温度变化的平衡常数以及平衡常数大小顺序：咪唑类和吡啶类与 SalenZn 配位反应的配位数均为一配位结构；各类配合物的平衡常数均随温度升高而降低，并且平衡常数顺序为， $K(\text{Im}) > K(2\text{-MeIm}) > K(\text{SMIm}) > K(\text{EMIm})$ ；
 $K(\text{Py}) > K(3\text{-Py}) > K(3,5\text{-Py}) > K(2,4\text{-Py}) > K(2,4,6\text{-Py})$ 。
2. 观测了客体分子与主体配位的紫外-可见光谱随着客体浓度变化而变化的规律：它们的最大吸收峰发生蓝移，并从实验上和理论上给予了解释。
3. 由不同温度下的反应平衡常数计算了反应的热力学数据，证实了该配位反应为放热，熵减的反应。总结了反应温度升高不利于反应的平衡，以及配位平衡是一个焓-熵补偿的关系，在配位反应过程中伴随着构象变化，和不太明显的溶剂化效应。
4. 采用分子力学方法，对各类体系进行构象优化，从旋转角度和能量的关系，得到最低能量构象；以及稳定化能对平衡反应的影响。
5. 用量子化学方法得到原子净电荷，Mulliken 布居，HOMO，LUMO 轨道能量，

讨论这些因素对配位平衡稳定性的影响，结果表明：Molliken 布居越大，配合物越稳定；HOMO 轨道能量的绝对值越大，配合物越稳定；而且个计算结果与实验平衡常数顺序基本一致。

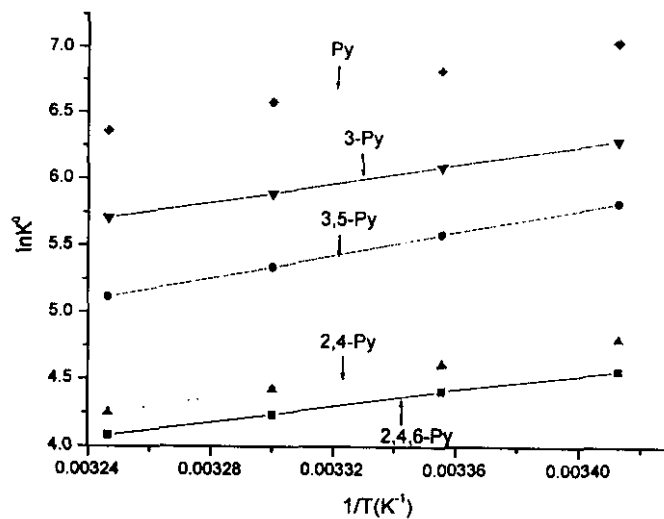
本章的创新之处：

首次以 SalenZn 为主体对咪唑，吡啶类客体小分子进行手性识别的研究。

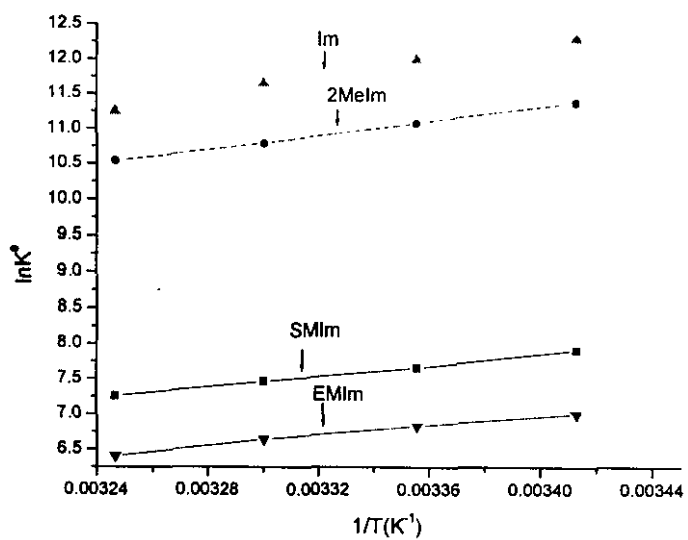
首次以分子力学和量子化学相结合对分子识别体系给予了很好的理论说明。

用圆二色光谱对体系分子识别进行定性分析。

附录:

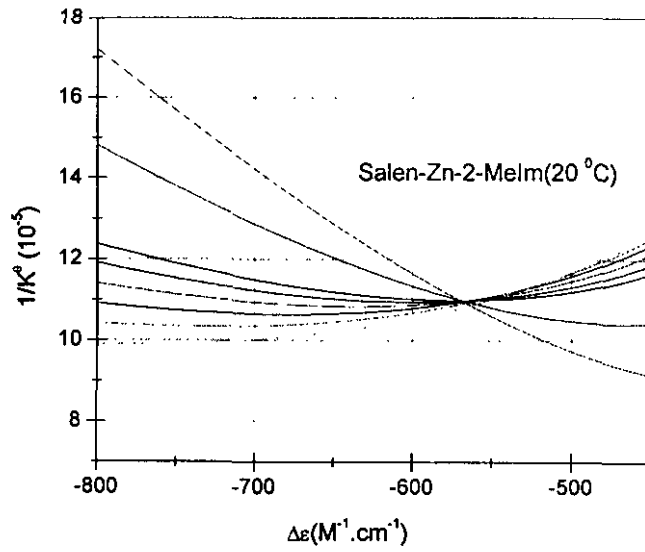


(a)

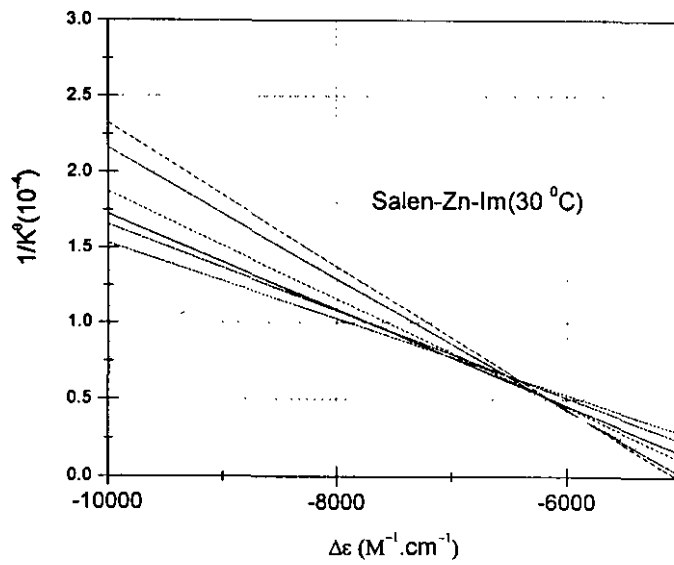


(b)

图 4.4.5 吡啶类(a),咪唑类(b) 系列配合物的 $\ln K^{\circ} \sim 1/T$ 曲线

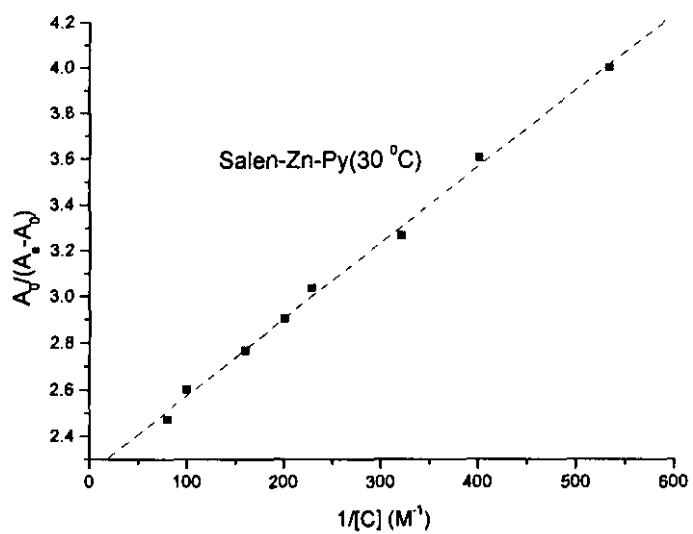


(a)

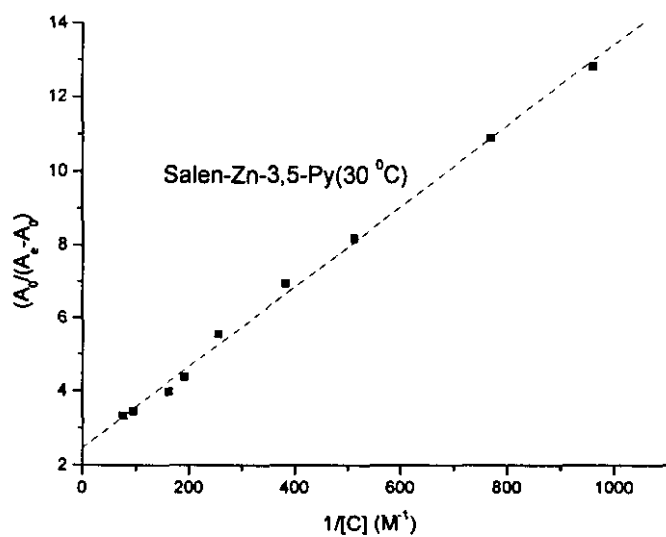


(b)

图 4.4.6 2-MeIm(a), Im(b) 与 SalenZn 配位 $\Delta\varepsilon \sim 1/K^0$ 曲线



(a)



(b)

图 4.4.7 吡啶(a), 3,5-二甲基-吡啶(b) 与 SalenZn 配位反应 $A_t/(A_t-A_0) \sim 1/[C]$ 关系曲线

参考文献

1. a) Kureshy, I. R.; Khan, H. N.; Abdi, S. H. R. et al, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 2915
 b) T.Katsuki, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.*, **1995**, 53.940
 c) T.Katsuki, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1996**, 113. 87
 d) Canali L, Sherrington D. C, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 85
 e) Nishikori H, Katsuki Tsutomu, *Appl.catal. A: General*, **2000**, 194-195, (13): 475
 f) Dhal P. K, Ed Binod B, et al, *J. Mol. Catal, A: Chem.*, **2001**, 177 (1) 71
2. a) K. Noda, N. Hosoya, R. Irie, Y. Ito, T.Katsuki, T.Katsuki, *Synlett*, **1993**, 469
 b) H.Nishikori, and T.Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37.9245
 c) Z.Li, K.R. Conser, E.N. Jacobsen, *J.A.M. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 5326
 d) Chi-Ming Ho, Tai-Chu Lau, Hoi-Hun Kwong and Wiling -Tak Wong, *J.Chem.Soc. Dalton.Trans*, **1999**, 2411 e). S. Minakata, T. Ando.; Nishimura, M.; Ryu, I. and Komatsu, M. *Angew. Chem. Int.Ed*, **1998**, 37.3392
 f) J. -P.Mahy, G.Bedi, p.Battimi and K, Mansuy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* **1988**, 1517
3. a) Mizuno T, Takeuchi M, Shinka S, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 9455
 b) Elmroth, S.C.K, Lippard S.J, *Inorg.Chem.* **1995**, 34, 5324
 c) Liu F, Meadows, K. A, McMillin D. R, *J.Am. Chem.Soc.*, **1993**, 115, 6699,
4. a) Tanaka T, Tsurutani K, Fujii Y, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1997**, 70, 615
 b) Mulliez, E, Fooontecave, M, *Coord. Chem. Rev*, **1999**, 185, 775
5. a) Jacobsen E.N, Deng Li, furukawa Y, Martinez L.E, *Tetrahedron*, **1994**, 50,4323
 b) Martinez L.E, Deighton J.L, Carsten D.H, Jacobsen E.N. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5897
 c) 王歆燕, 石鸿昌, 徐寿颐, *有机化学*, **2001**, 21(12) 1102-1111
6. a) Chang S, galvin J. M, Jacobsen E N, *J.Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 6937
 b) Chipperfield J. R, claayton J, Khan S. A, *J.Chem. Soc. Dalton Trans*, **2000**, 1087
7. Jacobsen E. N, kakiiuchi F, Lonsler R. G, Larrow J.F, Tokunaga M, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 773
8. Rose N. J, Drago R. S, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 6138
9. Couterman M, *J.Chem. Phy*, **1959**, 30, 1139
- 10 李瑛, *南开大学博士论文*, 1999
11. 游效曾, *配位化合物的结构和性质*, 科学出版社, 1992, P392
12. a) Copper J. B, Brewer C. T, Brewer G, *Inorg.Chem.Acta*, 1987, 129, 25
 b) 王传忠, *南开大学博士论文*, 2000
13. Leffler J, E, *J. Org. Chem*, **1955**, 20, 1202
14. 韩宝航, *南开大学博士毕业论文*, 1999。
15. Inoue Y et al, *J.Am.Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10637
16. 沈宏康, *有机酸碱*, 高等教育出版社, 北京, 1984
17. a) 郑康成, 黄加多, 沈勇等, *无机化学学报*, **1999**, 15 (1), 74
 b) 郑康成, 陈忠实, 黄加多, *化学物理学报*, **1999**, 12 (2) 159
 c) 郑康成, 饶火瑜, 何峰, *物理化学学报*, **1998**, 14 (1), 299
18. a) 金斗满, 朱文祥编著, *配位化学研究方法*, 科学出版社, 1996

- b) (英) M.Legrand., M. J. Rougier, 陈荣峰, 胡靖等译, *旋光谱和圆二色光谱*, 河南大学出版社, 1990
19. a) Mizutani, T.; Murakami, T.; Ogoshi, H. *Tetrahedron Lett.*, 1996, 37(30), 5369
b) Christophe, M.; Paul, Le Maux And Gérard, Simonneaux, *Tetrahedron Lett.* 1996, 37(37), 6701
20. a) Tsukube, H.; Shinoda, S.; Tamiaki H. *Coord. Chem. Rev.*, 2002, 226, 227-234
b) 刘育, 张毅民等, *化学学报*, 1997, 55 (8) 779-785
c) Liu Y, Li B, Han B H et al *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 1999, (3)563-568
21. Lubert Stryer and E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 1411-1418

第五章 对氨基酸酯体系的分子识别的研究

引言

手性分子识别是许多化学和生物现象的一个基本过程，深入的认识识别过程中相互作用机制有助于发展许多新的领域，如不对称合成与催化，手性色谱分离，毛细管电泳分离技术等等。不对称化合物的手性识别不仅仅在超分子化学领域是一个重要的课题，在药物和生化药物应用方面也是一个重要的领域^[1]。主-客体作用是非共价键作用，象蛋白质折叠，配体蛋白质作用等^[2]都属于分子识别范畴。

氨基酸是生命体系中蛋白质的主要组成部分，对氨基酸及其衍生物的分子识别一直是主-客体化学领域中的研究热点。这不仅由于它有重要的意义，而且其自身独特的结构使它非常适合作为被识别的客体，氨基酸最独特的性质之一就是能以多种方式与其它分子组成复合物。氨基酸的氨基和羰基可以作为氢键的作用点， α -碳上的另一个基团也可以作为一个识别点，不仅可以是静电作用，而且还可以是范德华力，亲水作用和立体排斥作用等其它类型的作用力。如果主体分子中有一个金属离子，氨基酸还有可能与之配位产生配位相互作用，因此氨基酸作为客体为超分子体系中的分子识别研究提供了一类性能优良的模型体系，通过对其手性识别的研究可以系统地探讨识别主客体体系之间的相互作用^[3-4]，如卟啉、环糊精、杯芳烃等对氨基酸的分子识别^[5]。

总而言之，含有氨基酸的超分子体系可以提供理想的化学工具，通过它可以系统地认识分子识别体系中分子间相互作用的本质。

手性 Salen 金属配合物作为近年来发展起来的一新兴体系，它在不对称合成催化方面的研究已经很深入和广泛，但手性分子识别的研究主要集中在对糖类，DNA 等体系的研究上^[6]，对氨基酸类小分子的研究只是刚刚起步^[7]。

本论文选用结构稳定的手性 SalenZn 金属配合物为主体，以 D, L 构型的对映异构体氨基酸甲酯为客体作为配位反应研究体系。Salen 配合物的手性识别起源于它的手性环境，通过改变其手性环境可以得到不同的选择性，环境的立体选择性越好，就越能使客体分子异构体的差异表现出来。从紫外-可见光谱和量子化学的角度研究了手性 Salen 金属配合物与各类客体分子的热力学识别规律。希望

通过我们的这项研究工作可以在当前的化学研究前沿领域有所启发，或提供一个有益的参考。

§5.1 实验部分

§5.1.1 氨基酸甲酯盐酸盐的合成^[8]:

用下面的方法合成了下列表中的 L- 和 D-氨基酸的甲酯盐酸盐。其它几种氨基酸甲酯盐酸盐均是由 Aldrech 公司或百灵威公司购进。

向 100mL 三颈瓶中加入 6.4mL 无水甲醇，用冰盐浴冷却至-10℃以下，在搅拌下慢慢滴入 2mL (0.028mol) 二氯亚砷，1 小时滴加完毕，加入 0.014mol 的氨基酸，在室温下搅拌 3 -24 小时不等，脱去溶剂，放置，有白色晶体析出 (L, D 苏氨酸甲酯盐酸盐为玻璃体)，用甲醇重结晶，测熔点。

产品	产率(%)	熔点(°C)	
		文献值	实验值
L-AlaOCH ₃	80	109~111	108~111
L-LeuOCH ₃	85	148~150	145~148
L-ValOCH ₃	80	171-173	171-173
D-ValOCH ₃	60	——	157-162
L-SerOCH ₃	70	130~132	131~133
D-TyrOCH ₃	80	191~12	192~193

氨基酸甲酯的制备^[9]

用稍过量于计算量的饱和碳酸氢钠水溶液中和氨基酸甲酯盐酸盐，静置 2 小时。用三氯甲烷萃取，然后用无水硫酸钠干燥，过滤，脱去溶剂，得到油状产品。在容量瓶中配制其三氯甲烷溶液。用标准的对甲苯磺酸的三氯甲烷溶液滴定氨基酸酯浓度，然后备用。

主体 SalenZn 的合成见第二章。

表 5.1.1 各种氨基酸结构式

结构式	名称	简称
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHCOOCH}_3 \end{array}$	亮氨酸甲酯	L - LeuOMe D - Leu OMe
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CHCHCOOCH}_3 \end{array}$	缬氨酸甲酯	L- Val OMe D- Val OMe
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCOOCH}_3 \end{array}$	丙氨酸甲酯	L- Ala OMe D- Ala OMe
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CHCOOCH}_3 \end{array}$	苏氨酸甲酯	L- Thr OMe D- ThrOMe
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOCH}_3 \end{array}$	丝氨酸甲酯	L- SerOMe D- Ser OMe
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOCH}_3$	酪氨酸甲酯	L-TyrOMe D-Tyr OMe

§5.1.2 仪器，溶液的配制及测量方法

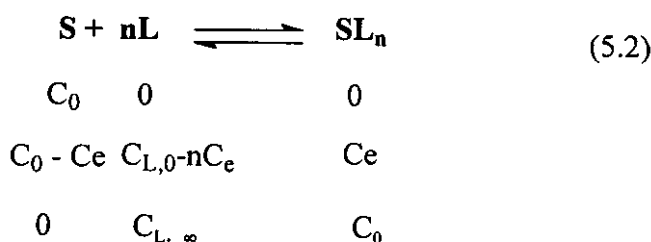
紫外光谱的测定采用 Beckman DU-8B 紫外可见分光光度计，配有恒温装置，狭缝宽度为 0.5nm，扫描速度为 100nm/min，波长范围为 440-300nm，可密封石英比色皿，厚度为 1cm，数据用 Origin6.0 处理。JASCO-715 型圆二色光谱仪；量子化学计算采用 Gaussian 94 软件，3-21G 基组和 MNDO 方法进行。

在一定的温度下向 SalenZn 的三氯甲烷溶液中加入一系列氨基酸甲酯溶液，用紫外分光光度计在 300-440nm 范围内扫描，比色皿为厚度 1cm 的可密封石英池，将主体分子的浓度固定在 1.2×10^{-4} mol/L 左右，氨基酸甲酯的浓度在 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ mol/L 之间变化，是主体浓度的 0.5 倍到几百倍不等，根据各配体浓度下的主体分子在 $\lambda = 354\text{nm}$ 下的吸光度值，计算该主客体体系的配位数 n ，以及配位平衡常数。计算配位数的公式与 (4.19) 类似。

$$\ln[(A_0 - A_e)/(A_e - A_\infty)] = \ln K + n \cdot \ln C_{L,0} \quad (5.1)$$

其中主、客体初始浓度分别为 C_0 、 $C_{L,0}$ ， A_0 、 A_e 、 A_∞ 分别为客体初始浓度为 0、 C_e 、

C_{∞} 时体系的吸光度值。主客体缔合的过程及浓度如下：



主、客体及配合物的吸光度值为（客体的吸光系数为 0）：

$$A_0 = \epsilon_S \cdot C_0 \quad (5.3)$$

$$A_e = \epsilon_S \cdot (C_0 - C_e) + \epsilon_{\text{SL}_n} \cdot C_e \quad (5.4)$$

$$A_{\infty} = \epsilon_{\text{SL}_n} \cdot C_0 \quad (5.5)$$

(5.3) - (5.4), 得

$$A_0 - A_e = (\epsilon_S - \epsilon_{\text{SL}_n}) \cdot C_e \quad (5.6)$$

(5.4) - (5.5), 得

$$A_e - A_{\infty} = (\epsilon_S - \epsilon_{\text{SL}_n}) \cdot (C_0 - C_e) \quad (5.7)$$

(5.6) / (5.7), 得

$$(A_0 - A_e) / (A_e - A_{\infty}) = C_e / (C_0 - C_e) \quad (5.8)$$

轴向配位反应的平衡常数 K 可表示为：

$$K = [\text{SL}_n] / [\text{S}][\text{L}]^n = C_e / [(C_0 - C_e)(C_{L,0} - nC_e)^n] \quad (5.9)$$

当 $C_{L,0} \gg C_0$ 时, $C_{L,0} \gg nC_e$ 时, 式 (5.9) 可简化为：

$$K = C_e / [(C_0 - C_e)C_{L,0}^n] \quad (5.10)$$

将式 (5.8) 代入 (5.10), 得到：

$$K = (A_0 - A_e) / [(A_e - A_{\infty})C_{L,0}^n] \quad (5.11)$$

即：

$$(A_0 - A_e) / (A_e - A_{\infty}) = K \cdot C_{L,0}^n \quad (5.12)$$

两边取对数, 得：

$$\ln[(A_0 - A_e) / (A_e - A_{\infty})] = \ln K^0 + n \cdot \ln C_{L,0} \quad (5.1)$$

利用方程 (5.1), 除了可以得到配位数 n 以外, 还可以得到平衡常数 K , 但此式仅适用于 $C_{L,0} \gg nC_e$ 这样的体系, 对于体系中客体小过量时, 就不适用了, 这样的计算方法误差很大。因此, 在平衡反应体系客体浓度小过量于主体浓度时,

采用式 (4.33) Rose-deugo 方法。

$$1/K = (A_c - A_0) / (\epsilon_{SL} - \epsilon_S) - C_0 - C_{L,0} + C_0 C_{L,0} [(\epsilon_{SL} - \epsilon_S) / (A_c - A_0)] \quad (4.33)$$

本文研究的亮氨酸甲酯与 SalenZn 配位时就是利用此式得到平衡常数 K (图 5.2.4)。利用此式可以证明主客体配合是按 1:1 比例进行的。

§5.2 结果与讨论

§5.2.1. UV-vis 光谱

固定主体 SalenZn 的浓度, 改变客体氨基酸甲酯的浓度, 我们得到了随客体浓度变化的 SalenZn-氨基酸甲酯体系的紫外-可见光谱图 (图 5.2.1)。

与第四章的紫外吸收光谱相类似, 图 5.2.1 中出现了明显的等吸光点图。

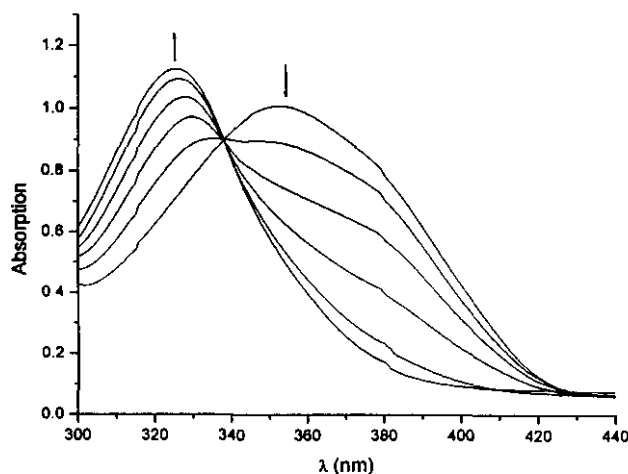


图 5.2.1 L-LeuOCH₃ 与 SalenZn 配位的等吸光点曲线

§5.2.2 配位数 n 的确定

与上一章的类似, 可以将主客体配合过程描述为如下的形式:

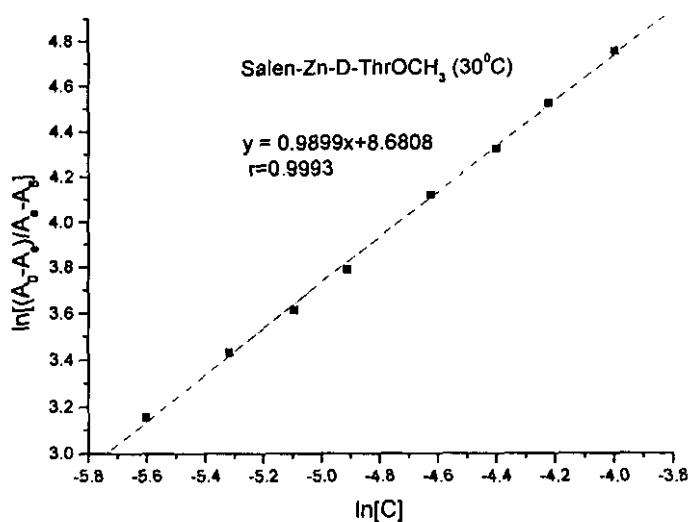
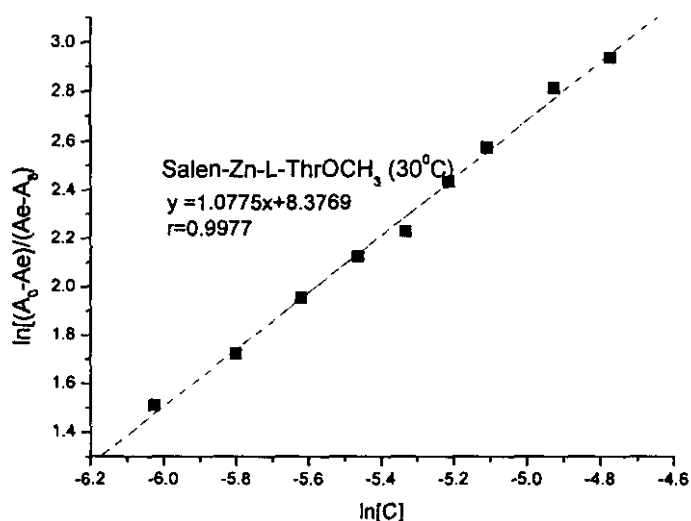


其中 S 代表主体 SalenZn, C 代表客体氨基酸酯分子, n 为配位数, SL_n 表示配位反应后的产物, K 为平衡常数。

n 的计算值由公式 (5.1) 给出:

$$\ln[(A_0 - A_c)/(A_c - A_\infty)] = \ln K + n \cdot \ln C_{L,0} \quad (5.1)$$

以 $\ln[(A_0 - A_c)/(A_c - A_\infty)]$ 对 $\ln C_{L,0}$ 作图, 得到一条直线, 其斜率即为配位数 n (图 5.2.2-3) 计算结果列于表 5.2.1 中。

图 5.2.2 30°C SalenZn 与 D-ThrOMe 配位反应 $\ln[(A_0-A_e)/(A_e-A_\infty)] \sim \ln C_L$ 拟合曲线图 5.2.3 30°C SalenZn 与 D-ThrOMe 配位反应 $\ln[(A_0-A_e)/(A_e-A_\infty)] \sim \ln C_L$ 拟合曲线

从表 5.2.1 可知, SalenZn 与氨基酸酯的配位数是 1, 其原因同前一章的咪唑, 吡啶类客体的体系解释相同。详细说明见第四章。

表 5.2.1, 30 °C 三氯甲烷溶液中 SalenZn 与氨基酸酯体系的配位数 n

Complexes	n	r	complexes	n	r
S-L-AlaOCH ₃	1.1022	0.9996	S-D-AlaOCH ₃	1.0258	0.9958
S-L-ValOCH ₃	1.0369	0.9923	S-D-ValOCH ₃	1.0369	0.9912
S-L-SerOCH ₃	0.9928	0.9989	S-D-SerOCH ₃	1.1369	0.9925
S-L-ThrOCH ₃	1.0775	0.9977	S-D-ThrOCH ₃	0.9899	0.9993
S-L-TyrOCH ₃	1.1268	0.9935	S-D-TyrOCH ₃	0.9912	0.9968

§5.2.3 平衡常数 K

平衡常数的计算公式采用 (5.1)

$$\ln[(A_0 - A_e)/(A_c - A_\infty)] = \ln K^0 + n \ln C_{L,0} \quad (5.1)$$

以 $\ln[(A_0 - A_e)/(A_c - A_\infty)]$ 对 $\ln C_{L,0}$ 作线性回归, 即可求出平衡常数 K。

列于表 5.2.2-3, 图 5.2.4 是利用 Rose-Drugo 方法求得的平衡常数图形。

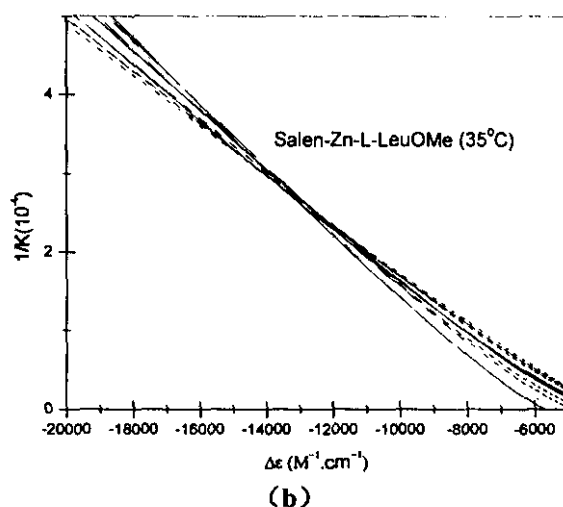
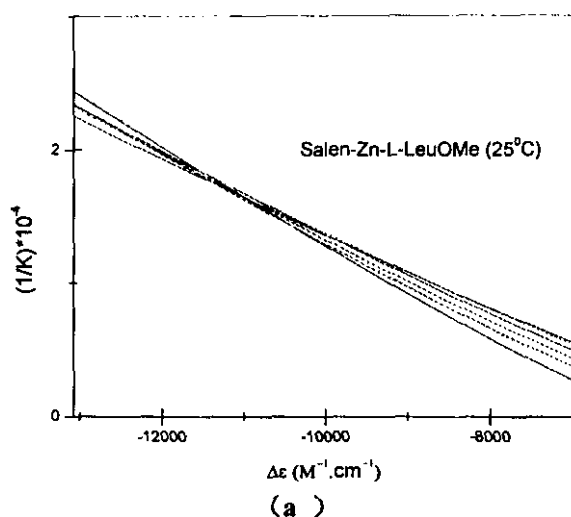


图 5.2.4 L-LeuOMe 与主体 SalenZn 配位时 $1/K \sim \Delta \epsilon$ 关系

表 5.2.2 不同温度下各类氨基酸甲酯与主体配位的平衡常数 $K/\text{mol}^1 \cdot \text{L}$

Guest	20°C	25°C	30°C	35°C
L-AlaOMe	2996.7	2069.5	1666.8	1331.8
D-AlaOMe	4733.1	3514.4	2607.8	1974.8
L-ValOMe	3889.6	2967.9	2333.9	1791.8
D-ValOMe	16540.1	11876.2	8590.5	6585.2
L-LeuOMe	10180.2	6710.6	4758.9	3465.8

D-LeuOMe	21613.8	14165.8	9772.5	6790.1
L-SerOMe	5736.2	4456.8	3304.9	2433.6
D-SerOMe	9900.5	7265.8	5168.9	3798.5
L-ThrOMe	8103.2	5766.9	4109.8	2922.6
D-ThrOMe	13962.5	8962.5	6020.4	4195.8
L-TyrOMe	2236.5	1789.6	1456.9	1156.8
D-TyrOMe	4683.6	3531.7	2638.9	2056.8

§ 5.2.4 对氨基酸酯类客体分子的识别差异

当主体相同即均为 SalenZn 时, 氨基酸酯类客体配位能力差异比较大, 它们的平衡常数介于 $10^3 \sim 10^4$ 之间, 产生这种差异的原因有两个, 主体的影响和客体的影响。对于本文研究的体系, 主体的因素不是很大, 主要是客体立体效应和电子效应产生的影响。对于脂肪族氨基酸酯 (LeuOCH₃, ValOCH₃, AlaOCH₃), 随着烷基链长的增加, 平衡常数也随之增加, 即 $K(\text{LeuOCH}_3) > K(\text{ValOCH}_3) > K(\text{AlaOCH}_3)$; 另外三种有羟基取代基的氨基酸甲酯体系, 有 $K(\text{ThrOCH}_3) > K(\text{SerOCH}_3) > K(\text{TyrOCH}_3)$ 。对于客体的构型而言, 无论是哪一种氨基酸酯, 平衡常数均是 $K_D > K_L$ 。

表 5.2.3 氨基酸酯类配合物的部分量化计算结果

Guest	Charges	Mulliken analysis	E (HOMO) (a.u)
L-AlaOMe	-0.71548	0.114900	-0.25058
D-AlaOMe	-0.717605	0.115052	-0.25139
L-ValOMe	-0.715938	0.118363	-0.25691
D-ValOMe	-0.717708	0.118367	0.25691
L-LeuOMe	-0.716499	0.118705	-0.25186
D-LeuOMe	-0.718451	0.118871	-0.25694
L-SerOMe	-0.729836	0.114364	-0.24838
D-SerOMe	-0.739798	0.119459	-0.25164
L-ThrOMe	-0.724304	0.115879	-0.24713
D-ThrOMe	-0.719051	0.119581	-0.24793
L-Tyr-Ome	-0.720018	0.111669	-0.24993
D-TyrOMe	-0.750628	0.116238	-0.25465

电子效应和空间效应是配位能力产生差异的原因, 可以通过量子化学单点能计算解释: 客体配位所带的电荷越负, 其配位能力越强, 配位常数越大; 原来客

体 HOMO 轨道能量绝对值越大, 配位能量越强; 以及体系配合物 Mulliken 成键布居越大, 电子云重叠程度越大, 配合物越稳定, 主要数据列于表 5.2.3 中, 详细的讨论在后一章的量子化学计算的将予以详细说明。对于本文研究的体系来说, 影响平衡常数的主要原因是客体分子的空间效应, 客体分子的空间结构差别很大, 致使同一构型的客体缔合常数差异很大, 对映异构体间的差异也很大。

§ 5.2.4 温度的影响

热力学参数的计算:

从表 5.2.2 中可以看出, 主-客体配合后, 平衡常数随温度的变化呈现出相同的规律, 即随着体系温度的升高, 配位平衡常数有下降的趋势。因此, 低温有利于缔合反应的进行。热力学参数 根据 Van 't Hoff 方程给出:

$$\ln k^{\circ} = -\Delta_{r}H_{m}^{\circ}/(RT) + \Delta_{r}S_{m}^{\circ}/R$$

将表 5.2.2 中的数据代入上面的公式, 将得到的 $\ln k^{\circ}$ 对 $1/T$ 作图, 再将数据进行线性拟合, 从拟合得到的斜率 $-\Delta_{r}H_{m}^{\circ}/R$, 截距 $\Delta_{r}S_{m}^{\circ}/R$ 即可求出标准焓变和标准熵变, 再根据 Gibbs 自由能公式 $\Delta_{r}G_{m}^{\circ} = \Delta_{r}H_{m}^{\circ} - T\Delta_{r}S_{m}^{\circ}$, 进而求得吉布斯自由能的变

化值, 列于表 5.3.4 中及给出了各种氨基酸酯配合物的 $\ln K \sim 1/T$ 的线性关系图 5.2.5-5.2.6

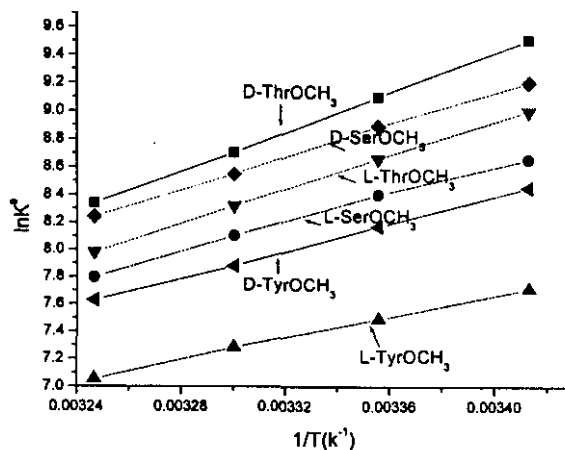


图 5.2.5 氨基酸酯与 SalenZn 体系的 $\ln K \sim 1/T$ 关系

从识别过程的热力学数据可以看出, 反应的标准焓变和标准熵变均为负值。即 $\Delta_{r}H_{m}^{\circ} < 0$, $\Delta_{r}S_{m}^{\circ} < 0$, 表明该类反应是放热反应, 反应前后熵减少, 由表 5.2.4 列出的数据还可以看出, 主体与 D 型氨基酸酯结合时焓变绝对值普遍比 L 型大

说明主体对 D 型的结合放出更多的热量；对于熵变的绝对值，也表现为 D 型大于 L 型，总之，焓变和熵变的共同作用决定了平衡常数的大小。

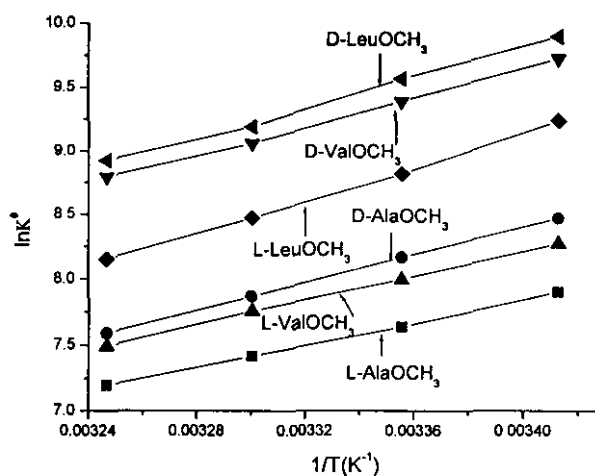


图 5.2.5 氨基酸酯与 SalenZn 体系的 $\ln K \sim 1/T$ 关系

表 5.2.4 SalenZn 与氨基酸酯体系配位的热力学函数

guest	$\Delta_r H_m^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta_r S_m^\circ$ (J/mol · K)	$\Delta_r G_m^\circ$ (KJ/mol)	r
L-AlaOMe	-35.025	-53.936	-18.952	0.9994
D-AlaOMe	-43.829	-79.224	-20.220	0.9999
L-ValOMe	-37.664	-59.859	-19.826	0.9989
D-ValOMe	-45.013	-72.990	-23.261	0.9991
L-LeuOMe	-53.705	-106.746	-21.894	0.9988
D-LeuOMe	-57.735	-114.147	-23.719	0.9999
L-SerOMe	-43.052	-74.819	-20.755	0.9993
D-SerOMe	-48.228	-88.040	-26.187	0.9998
L-ThrOMe	-50.982	-99.130	-21.441	0.9998
D-ThrOMe	-58.305	-119.996	-22.546	0.9999
L-Tyr-OMe	-32.757	-47.639	-18.560	0.9983
D-TyrOMe	-41.428	-71.136	-20.229	0.9998

r 为拟合相关系数

§ 5.2.5 焓-熵补偿关系

由表 5.2.4 可知，我们所研究的识别体系服从焓熵补偿规律^[10]

$$T \Delta S = \alpha \Delta H + T \Delta S_0$$

将 $T \Delta S$ 对 ΔH 作图 (图 5.2.7)，得到氨基酸甲酯配合物体系的焓熵补偿关系的函数方程为：

$$T \Delta S = 0.81541 \Delta H + 12765.38$$

第四章咪唑类，吡啶类配合物得到的焓-熵补偿关系的方程为：

$$\text{吡啶类: } T \Delta S = 0.70829 \Delta H + 3695.88$$

$$\text{咪唑类: } T \Delta S = 0.46285 \Delta H + 1223.15$$

对比以上三个方程，它们的截距和斜率各不相同，它们的主体相同，截距差异很大，差异的原因来自客体分子结构不同。截距大，说明脱溶剂化的程度相差很大，尤其是氨基酸酯体系，它的斜率和截距都很大，说明氨基酸酯体系在溶液中的构象变化和溶剂化程度都比较大，这是因为相对于咪唑类，吡啶类的刚性结构，氨基酸酯的脂肪链柔韧性强，在外力的作用下，分子容易变形，反映在焓-熵补偿关系中表现为斜率较大。

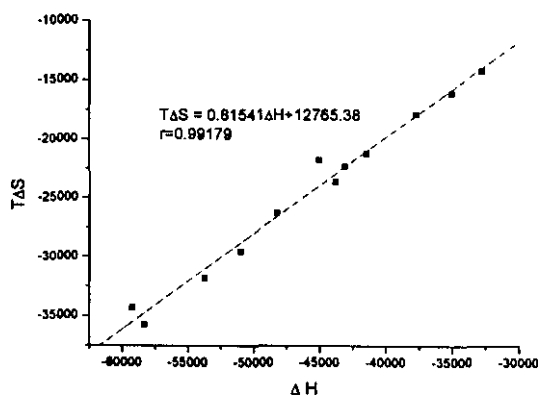


图 5.2.7 氨基酸酯与 SalenZn 体系的焓熵补偿关系曲线

§ 5.2.6 对映选择性

对映选择性是反映一个手性主体化合物识别能力的指标^[11]，它是该主体分子对互为对映体的客体缔合常数的比值，即 K_D/K_L 或 K_L/K_D ，通常取两者之中大于 1 的数值。从表 5.2.2 中可以知道，SalenZn 与 D-型氨基酸酯的缔合能力强于 L 型，即 $K_D > K_L$ ，因此它的对映选择性用 K_D/K_L 来表示；在不同温度下的数值列于表 5.2.5 中。

表 5.2.5 氨基酸酯类配合物的对映体选择性数据 K_D/K_L

Guest	20°C	25°C	30°C	35°C
AlaOMe	1.755	1.698	1.565	1.483
ValOMe	4.252	3.999	3.681	3.464
LeuOMe	2.123	2.114	2.053	1.959

SerOMe	1.726	1.630	1.564	1.560
ThrOMe	1.723	1.554	1.393	1.386
TyrOMe	2.094	1.973	1.811	1.778

从表中数据可知，温度对选择性的影响总的趋势为随着温度的升高，选择性降低。但每一种氨基酸酯体系的对映选择性的降低的幅度都不同。

可以用 Van 't Hoff 方程来更详细地说明温度对对映选择性的影响，随着温度上升，对映选择性下降的关系：

对于 D-型体系：

$$\ln K_D^{\circ} = -\Delta H_D / (RT) + \Delta S_D / R \quad (5.20)$$

对于 L-型体系

$$\ln K_L^{\circ} = -\Delta H_L / (RT) + \Delta S_L / R \quad (5.21)$$

上式中 K_D° , K_L° 分别为主体与 D, L-氨基酸酯体系的标准平衡常数, R 为理想气体的常数, ΔH 是识别过程的焓变, ΔS 是识别过程的熵变。

(5.20) - (5.21), 得方程 (5.22)

$$\ln(K_D^{\circ}/K_L^{\circ}) = -(\Delta H_D - \Delta H_L) / (RT) + (\Delta S_D - \Delta S_L) / R = -\Delta \Delta H / (RT) + \Delta \Delta S / R \quad (5.22)$$

对上面的方程加以变换, 得

$$\begin{aligned} K_D^{\circ}/K_L^{\circ} &= \exp[-\Delta \Delta H / (RT) + \Delta \Delta S / R] = \exp[-\Delta \Delta H / (RT)] * \exp[\Delta \Delta S / R] \\ &= K_1 * \exp(K_2 / T) = K_1 * \exp[K_2 / (t + 273.15)] \end{aligned}$$

其中 $K_1 = \exp(\Delta \Delta S / R)$, $K_2 = -\Delta \Delta H / R$, 在温度范围为 20 - 35°C 时, 它们都可以视为常数, T 和 t 都是实验温度, T 是绝对温标表示, t 为摄氏温标表示。

由于识别体系中 $\Delta H_L > \Delta H_D$, $\Delta \Delta H < 0$, $K_2 = -\Delta \Delta H / R > 0$, $K_1 > 0$, 根据方程 (5.22), 温度升高, 对映选择性降低, 即低温有利于提高选择性。

§ 5.3 量子化学计算氨基酸酯体系的反应热力学

对不同氨基酸酯与 SalenZn 的配位过程进行了热力学研究, 以便能够从理论上验证配位平衡反应的进行方向。我们知道, 热力学的研究只涉及始态和终态, 不涉及中间过程, 因此, 我们用 MNDO 方法进行频率分析得到热力学函数列于表 5.3.1 中。

表 5.3.1 MNDO 量子化学方法计算的热力学函数及稳定常数

Complexes	$\Delta H(\text{J/mol})$	$\Delta G(\text{J/mol})$	$\Delta S(\text{J/mol} \cdot \text{K})$	$\ln K^{\theta}$
S-D-AlaOMe	-1.60974E6	-1.5468E6	-211.08791	624.00
S-L-AlaOMe	-1.60918E6	-1.54608E6	-211.63388	623.71
S-D-ValOMe	-1.66901E6	-1.60245E6	-223.24896	646.45
S-L-ValOMe	-1.57342E6	-1.52586E6	-159.51134	615.55
S-D-LeuOMe	-1.68701E6	-1.60305E6	-281.60612	646.69
S-L-LeuOMe	-1.60622E6	-1.53708E6	-231.87881	620.08
S-D-SerOMe	-1.64619E6	-1.57549E6	-237.11836	625.58
S-L-SerOMe	-1.61151E6	-1.54067E6	-237.61149	621.53
S-D-ThrOMe	-1.61863E6	-1.55137E6	-225.59134	625.85
S-L-ThrOMe	-1.60435E6	-1.54149E6	-210.82373	621.86

从表中数据整体趋势看，与我们实验所求得的平衡常数规律基本相同，主-客体配合是一个自发的放热过程、($\Delta H < 0$, $\Delta G < 0$) 熵减的过程，但对于平衡常数，不同构型的氨基酸酯类，有 $K_D > K_L$ ，对于同一构型的配合物，平衡常数顺序仍然是脂肪链结构： $K(\text{LeuOMe}) > K(\text{ValOMe}) > K(\text{AlaOMe})$ ； $K(\text{ThrOMe}) > K(\text{SerOMe})$ 与我们实验测定结果一致，由于量化计算是在真空条件下进行的，而且在计算中没有考虑溶剂化效应等其它因素的影响，所以计算的结果要比实际测定值大得多，所以说计算结果的绝对值并没有实际意义，但其结果的总趋势是有意义的。因而我们可以根据计算结果的趋势来考察实验的结论。

§ 5.4 圆二色光谱

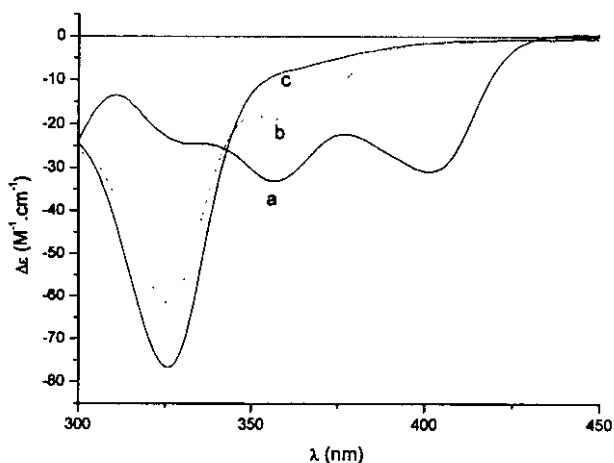
在自然界的许多生物体内，涉及到生物分子的空间结构方面的问题很多，不同空间结构（包括构型和构象）的分子，其生理作用相差很大，如何用方便、有效的手段去研究这些问题，一直是化学和生物化学工作者所要解决的关键问题之一。圆二色光谱仪的产生为解决诸如此类的问题提供了方便，许多有机分子的绝对构型都可以用它来确定。CD 光谱为有机化合物的绝对构型，构象和反应机理等提供了很多有用的信息，是研究有机化合物和生物大分子的构型、构象和三维结构的有力工具。而用 CD 光谱测定手性大分子的识别有很多报道，主要集中在

在手性卟啉对氨基酸^[11]，DNA^[12]的识别，环糊精对氨基酸^[13]，醇类^[14]的识别等，但用 CD 研究手性 Salen 金属配合物对氨基酸的识别还不曾见报道过。本文将简要地讨论这方面的工作。

我们将合成的主体手性 SalenZn 与各种类型的氨基酸酯配位的配合物在 CD 光谱中的变化情况列于下列图形中。

分别向 SalenZn 主体的三氯甲烷溶液中加入等量的 D, L-型苏氨酸甲酯客体，记录它们的 CD 光谱图(5.4.1)，从光谱上可以看出，配体的加入导致光谱发生变化，并且构型不同时，它们的光谱也表现出一定的差异。对于加入 L-ThrOMe 后的吸收峰的形状在长波长方向基本相似，400nm 附近的主体 SalenZn 的吸收峰基本消失，360nm 左右的吸收峰减小，在 325nm 附近产生新的吸收峰，并且表现与主体在 310nm 吸收峰相反状态的 Cotton 效应。而加入 D- ThrOMe 后在长波长方向的主体吸收峰基本消失，在 325nm 附近有新的吸收峰生成，并且强度大于 L-ThrOMe 类配合物，说明 D 型与主体结合的更紧密些。这是与前面讨论的紫外光谱滴定顺序是一致的。

其它的几对氨基酸酯也有类似的情形，不同的氨基酸酯与主体配位时，虽然客体分子不同，客体与主体配位时均表现为主体吸收峰减小，甚至消失，但生成的配合物吸收峰 D-型客体强度大于 L-型客体，说明主体与 D 型客体结合紧密。其它的氨基酸酯与主体作用的 CD 谱图列于附录中。(图 5.4.2-5)



a. 主体 SalenZn, b SalenZn +L-ThrOMe, c. SalenZn +D-ThrOMe

图 5.4.1 SalenZn 与 ThrOMe 体系配位前后 CD 谱图

图 5.4.6 列出了相同浓度的 D-酪氨酸甲酯, D-丝氨酸甲酯, D-苏氨酸甲酯与主体 SalenZn 配位时平衡体系的 CD 光谱图, 当客体分子的浓度相同时, 各客体与主体的配位有所不同, 当客体的浓度为主体浓度的 100 倍时, 各种客体形成配合物的吸收峰不同, 主要表现在生成物的几个吸收峰上, 相同位置的吸收峰强度不同。可以认为这一吸收峰表示氨基酸酯类与主体配位的性质, 而它们与主体作用的吸收峰强度则表示主客体之间的配位能力的强弱。峰值大小顺序为 SalenZn-D-ThrOMe > SalenZn-D-SerOMe > SalenZn-D-TyrOMe 而前面我们用紫外光谱做分子识别是测定的热力学平衡常数顺序为 $K_{S-ThrOMe} > K_{S-SerOMe} > K_{S-TyrOMe}$ 。吸收峰的强度顺序与我们测定的主客体结合的平衡常数一致, 说明我们可以从 CD 光谱特征吸收峰的大小定性推测主客体结合时平衡常数的顺序。

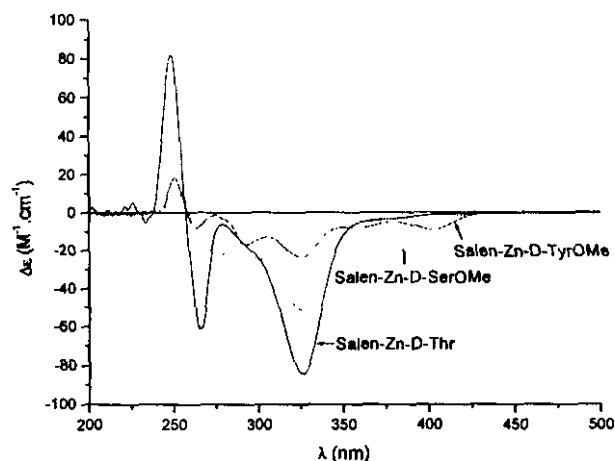
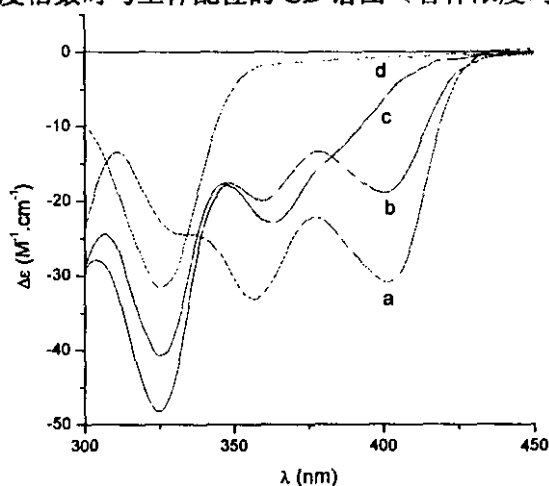


图 5.4.6 不同客体相同浓度倍数时与主体配位的 CD 谱图 (客体浓度均为主体浓度 100 倍)



a SalenZn, b D-ValOMe, c D-LeuOMe, d D-AlaOMe (客体浓度为主体浓度的 50 倍)

图 5.4.7 不同客体相同浓度倍数时与主体配位的 CD 谱图

结论:

本章工作主要研究了金属 SalenZn 对氨基酸酯体系的手性分子识别。内容如下:

1. 用紫外可见光谱滴定法研究了主体 SalenZn 对氨基酸酯的手性识别行为; 结果表明, 随着客体氨基酸酯的加入, 有新的配合物生成, 并且随着客体浓度的增加, 生成物的吸收峰增加, 相对于主体的吸收峰, 生成物的吸收峰发生蓝移。
2. 测定了识别过程的平衡常数; 分析了平衡常数产生差异的主要原因; 得到了识别过程的热力学函数的变化, $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus$, 发现该过程符合焓-熵补偿关系。
3. 计算了各识别体系的对映异构体的选择性, 阐述了选择性与温度的关系, 为手性分子识别提供了实验基础和理论依据。
4. 用量子化学方法计算了识别体系的配位反应的热力学函数 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus$, 并求出平衡常数 $\ln K^\ominus$, 结果表明, 计算结果与实验平衡顺序基本一致。从而从理论上给予实验结果很好的证明。
5. 用圆二色光谱定性地研究主客体识别过程存在的规律性, 与热力学研究中的规律性一致。

本章创新之处:

首次研究了 SalenZn 与氨基酸酯的分子识别行为, 该识别过程很好的符合焓-熵补偿规律。

研究了识别体系的对映选择性与温度的关系, 并从原理上给予探讨。

用量子化学计算方法来论证实验所得出的规律性的正确性。

附录

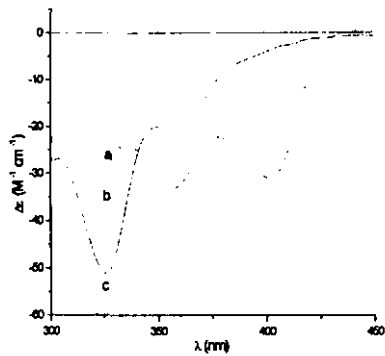


图 5.4.2 SalenZn 与 ThrOMe 体系配位前后 CD 谱图
a SalenZn, b, SalenZn + L-ValOMe,
c, SalenZn + D-ValOMe

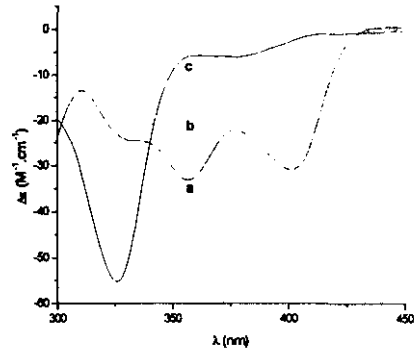


图 5.4.3 SalenZn 与 ThrOMe 体系配位前后 CD 谱图
a SalenZn, b, SalenZn + L-AlaOMe,
c, SalenZn + D-AlaOMe

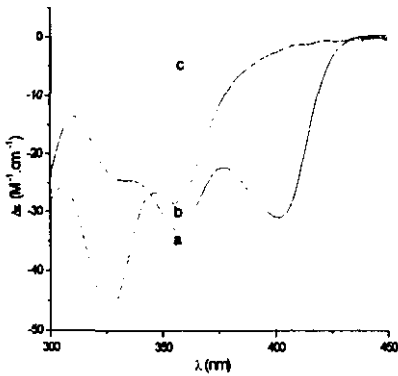


图 5.4.4 SalenZn 与 TyrOMe 体系配位前后 CD 谱图
a SalenZn, b, SalenZn + L-TyrOMe,
c, SalenZn + D-TyrOMe

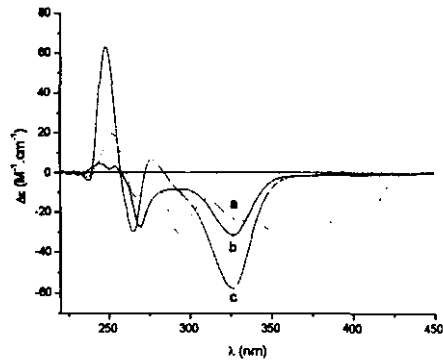


图 5.4.5 SalenZn 与 LeuOMe 体系配位前后 CD 谱图
a SalenZn, b, SalenZn + L-LeuOMe,
c, SalenZn + D-LeuOMe

参考文献

1. a) Jian R. K., Hamilton, A. D; *Org.Lett*, **2000**, 2;1721
b) Konishi, K.; Kimata, S.; Yoshida, K.; *Angew. Chem. Int. Ed.Eng.*; **1996**, 35, 2823
c) Xia B. Y, Cai W. S, Shao X. G.; *J.Mol.Struct. (Theochem)* **2001**, 546, 33-38
d) Szejtli, J.; *Chem. Rev*, **1998**, 98, 1743
2. Mizuno, Y, Aida T.; Yamaguchi, K.; *J.Am.Chem. Soc*, **2000**, 122, 5278-5285
3. Vogtle, F. *Supramolecular Chemistry, an Introduction*; John Wiley & Sons, : New York, **1991**.
4. Molecular Recognition (Tetrahedron Symposia No.56).Hamilton, A. D, Ed.; *Tetrahedron* **1995**, 51
5. Szejtli, J.; *Chem. Rev*, **1998**, 98, 1743
6. a) Mizuno T, Takeuchi M, Shinka S, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 9455
b) Elmroth, S.C.K, Lippard S.J, *Inorg.Chem.* **1995**, 34, 5324
c) Liu F, Meadows, K. A, McMillin D. R, *J.Am. Chem.Soc*, **1993**, 115, 6699,
d) Tanaka T, Tsurutani K, Fujii Y, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1997**, 70, 615
e) Mulliez, E, Fooontecave, M, *Coord. Chem. Rev*, **1999**, 185, 775
f) Gravert, D. J.; Griffin, J.H.; *Inorg.Chem*, **1996**, 38, 4837
g) Mizuno, T.; Yamamoto, M.; Takeuchi, M.; et al, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 6193
7. 刘涛, *南开大学博士毕业论文*, **2001**.
8. 黄惟德, 陈常庆, *多肽合成*, 科学出版社, 北京, **1985**, P29
9. a) Koruda, Y.; Kato, Y.; Higashioji, T.; et al *J.Am. Chem. Soc*, **1995**, 117, 10950
b) Mizutani, T.; Ema, T.; Yoshida, T.; et al *Inorg. Chem*, **1993**, 32, 2017
10. a) Inoue, Y, Liu Y, Tong<l.H.; Shen, B.J.; et al *J.Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10637
b) Gallicchio, E.; Kobo, M. M.; Levy, R.M.; *J.Am.Chem. Soc*, **1998**, 120, 4526
c) Williams, D.; Westell, M.S.; *Chem.Soc.Rev*, **1998**, 27, 57
11. Mztani, T.; Ema, T.; Tomita, T.; *J.Am.Chem. Soc.* **1994**, 116, 4240
12. Mizutani, T.; Ema, T.; et al *Inorg.Chem.* **1993**, 32,2072
13. a) Liu, Y.; Qi, A.L.; Han, B. H. *Chin. Sci.Bull.* **1997**, 42, 1189
b) Liu, Y.; Li, Bin.; Han B.H.; et al *J.Chem.Soc. Perkin Trans. 2.* **1997**,1275
14. Liu, Y.; Han B.H.; Qi, A. L et al *J Org. Chem.* **1998**,63,1444

第六章 手性分子识别的理论研究

引言:

分子识别是自然界中生物体系通过分子间非共价弱相互作用力协同作用,形成非共价配合物来实现选择性的一种普遍的现象,这些分子间的弱相互作用力包括:静电作用、氢键、疏水作用、范德华力和 π - π 堆积(stacking)等。如酶对底物的几近完美的选择性,就是通过非共价弱相互作用来实现的。又如,在药物化学中,机体中作为受体的部位与药物的相互作用,特别是机体对手性药物的选择识别行为,更是为手性识别研究提供了有力的基础^[1]。

随着分子间弱相互作用研究的深入,有关超分子体系的理论和实验研究已成为化学、生命科学、材料科学和信息科学领域的研究热点^[2]。手性识别对主体分子设计的要求高,研究难度也大,因而所见到的研究工作不多。常见的研究手段有:紫外-可见分光光度法、核磁共振、荧光光谱和圆二色光谱等方法。

近年来,随着计算机的发展和多学科的渗透,计算机科学、量子化学、分子力学和数学也逐渐应用到化学和药物化学中来,有机化学的结构理论和反应机理,通过借鉴或直接应用,对讨论药物分子和机体内生物大分子的相互作用及手性分子识别之间的弱相互作用往往可以得到满意的解释^[1a, 1f];量子化学通过计算获得了作用前后化合物的轨道参数、能量、电荷密度、电荷分布等等。高精度量子化学方法可以在分子、原子甚至电子结构层次研究分子间相互作用的方式和本质,在理论水平上揭示酶的催化作用,药物与受体之间的作用,从而使分子识别方面的研究更为细致和深入。

分子识别理论研究工作近年来主要集中在蛋白质、核酸、卟啉、环糊精等生物或模拟生物大分子体系上^[3],而手性 Salen 配合物作为新兴的主体大分子研究的比较少。Salen 金属配合物是近平面的、稳定的、刚性,类似于卟啉结构的 Schiff base 体系,其原料易得,合成简便,主体分子的手性环境易于改变,也可以通过在苯环上引入不同的取代基来控制与客体分子的识别作用能力。基于上述特点,在上一

章实验的基础上,借助计算机模拟技术,采用分子力学和量子化学的方法,从能量角度,布居分析,电荷,热力学分析等方面,对手性 SalenZn 金属配合物与氨基酸酯类客体等小分子体系间的分子识别作用进行理论研究。

§6.1 构象分析的基本方法和原理

分子构象之间的转化是通过分子内的运动(键长伸缩,键角弯曲,二面角旋转等)实现的,这些运动可视为分子在多维势能面上的运动,稳定的构象对应于势能面上的极小点(谷底),其中势能面上的最小点所对应的构象为分子的最低能量构,因此,进行构象分析能够得到分子的最低能量构象。随着计算化学的发展,构象分析的方法越来越丰富,为模拟分子的三维结构提供了有力的工具,就其基本原理来说,主要可以分为两种方法,分子动力学模拟(Molecular Dynamics, MD)和分子力学模拟(Molecular Mechanism, MM)。

基本原理^[4-5]

分子力学计算是以经典的牛顿力学为基础的一种计算方法,它用经典力学方法来描述化合物分子内各原子间的相互作用,计算分子的空间能或张力能,表征分子结构参数等。其中构筑力场和构型优化的方法是影响分子力学计算结果的重要因素。

1) 力场的构筑

分子力学计算首先考虑分子的经典力学模型,所谓构筑力场(force Field),就是将分子处理为由一套经典力学势能函数支配的原子的排列。这个力场的势能包括非键和价键的相互作用,通过不同势能函数的解析表达式,可以得到每一个势能函数的能量,它们之间的总和即为分子的构象能。尽管不同力场具有不同的能量项,但几乎所有力场的势能函数都包括键的伸缩(E_{str})、键角的弯曲(E_{bend})、二面角的扭曲(E_{tors})、Van der waals 作用(E_{vdw})和静电相互作用(E_{ele})等项,其势能函数可以写成:

$$E = \sum E_{str} + \sum E_{bend} + \sum E_{tors} + \sum E_{vdw} + \sum E_{ele} + \Lambda \quad (\Lambda \text{表示其它能量项})$$

基于经典力学计算方法的分子力学计算，作为结构化学的理论研究方法之一，已从早期的计算有机化合物的分子结构和某些热力学参数为主，深入到研究有机化学反应的机理、过渡态和溶剂化作用、结构与反应性、有机高分子结构、NMR中取代基效应等，在生物学领域中，应用该方法研究生物大分子的构象、药物结构与生物活性的构效关系，已呈方兴未艾之势。

目前广泛应用的方法有：Tripos、AMBER、CHARMM、UNICEPPC 以及 Allinger 等几个版本中的程序：MMI/MMPI、MM2/MMP2、MM3/MMP3 及 MMX 等。

2) 构型的优化

求分子稳定构象或稳定态时的 E 值需要采用最小化算法，这是理论计算中最重要的算法之一。它通过对分子的能量的计算和调整构象，寻找低能构象。最小化需要能量函数和起始点，需要确定趋向最小点的方法和距离。在最小化中梯度也是衡量最小化是否收敛的标准，当梯度等于零时，最小化收敛。最小化算法有最陡下降法 (SD)、共轭梯度法 (CONJ)、牛顿-拉普森法 (MRAP)。

常用的构象搜索方法：

a. 系统搜索方法 (Systematic Search)

系统搜索的基本思想是通过系统地搜索分子的整个空间构象以寻找势能面上的极小点。最基本的搜索方法是格点搜索，即在分子构象空间中以小的间隔变量进行逐点搜索，若变量足够小的话，则有可能搜索到全部的可能性。如对一个有 n 个可以旋转的键的分子，每个键均以一定的旋转步长 δ 在 $0-360^\circ$ 范围内旋转，则可以得出总构象数 N： $N = (360/\delta)^n$ 。

尽管理论上讲，系统搜索法可以在分子的整个构象空间内，搜索到所有的稳定构象。但当分子的可旋转键数 n 值增加时，构象数 N 值则随其呈指数上升，所以该方法应用于大分子体系时，需要加入一些限制条件。

b. 随机搜索法 (Random search)

随机搜索法是将分子的坐标或分子的扭曲角随机地改变，每改变一次，就会产生一个新的构象。随机搜索方法对每一个新产生的构象都要进行分子力学优

化, 然后按照一定的标准取舍。新生构象的取舍标准有两个, 一是能量, 二是分子的相似性。对新生构象进行优化时, 能量高于能量阈值 (cutoff) 的构象先被排除掉; 能量低于阈值的构象采用梯度终止法 (gradient termination) 保证优化完全。优化后的新生构象要与所有的已经存在的构象进行最小二乘匹配, 如果最小标准偏差 (Rms) 值均大于设定的阈值, 则保留此构象。这样做的目的是为了消除一定范围内的重复构象, 从某中意义上说随机搜索得到的构象均为独立的构象。

尽管随机搜索方法避免了得到重复构象的弊端, 但它不能确保搜索到所有的构象空间, 构象搜索的完备性随着计算轮数的增加而提高, 从某种意义上说, 只要搜索过程循环次数足够多, 就能得到分子所有的稳定构象。总之, 随机搜索的最大的特点是所找到的每一个构象均经过优化, 并消除重复构象, 因此构象数较少, 便于进一步分析, 其缺点是计算时间长, 所需机时较多。

§6.2 SalenZn-L 配合物体系能量、构象及稳定性的研究

§6.2.1 研究方法

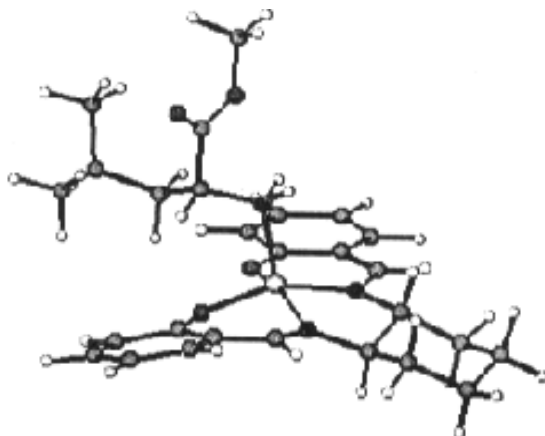
本文构象分析利用 Tripos 公司 SYBYL6.3 软件包, 力场采用 Tripos 力场, 在 SGI IndigoI 工作站上进行。SalenZn 结构取自单晶 X-射线衍射数据, Salen 配合物初始结构由软件中 Sketch 模块构建。构型优化模块 MINIMIZE 对其进行了初步的分子力学优化。我们知道, 分子力学的简单优化通常只能找到局部低能构象, 而要寻找一个分子的最低能量构象, 需要用随机搜索的方法或系统搜索的方法进行, 我们采用系统搜索的方法对 Salen 体系的最低能量构象进行了研究。找到最低能量构象再次进行 MINIMIZE 之后得到的构象才为我们的初始构象。系统搜索的计算条件: 由于主体分子体积很大, 为了避免工作的过于繁杂, 在进行系统搜索时对计算条件进行了必要的限制, 具体方法如下: 1) 限制主体 (Salen) 平面运动。由于主体分子结构取自于单晶数据, 计算中不改变其原子的相对位置, 而仅加入电荷。2) 在单晶结构的基础上添加配位的客体小分子, 以主体中心金属锌与配体上配位的氮原子所形成的键为旋转轴进行旋转。客体分子绕 Zn-N 键旋转 360° , 步长为 2° , 梯度为 0.05Kcal/mol , RMS 为 0.05, 最大轮数为 500, 收敛

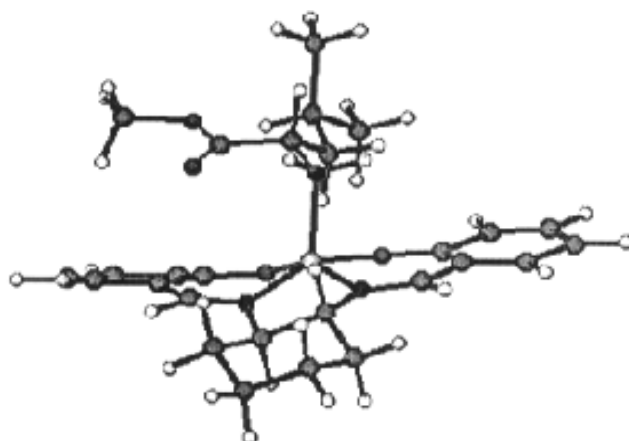
范围 0.05Kcal/mol, 将得到的构象做构型优化。得到的多个构象中, 能量最低者即为我们所需要的最低能量构象。

§6.2.2 主体分子与客体分子缔合后的最低能量构象

在主体 SalenZn 的最低能量构象基础上, 加上客体氨基酸酯小分子, 系统搜索后得到配合物的最低能量构象, 以 L-、D-亮氨酸甲酯与 SalenZn 配位后得到的配合物的最低能量构象为例, 列于图 6.2.1 中。其它几种典型的配合物的最低能量构象结构图列于附录 I 中。

从图 6.2.1 中可以清楚的看出, 两种构型最大的差别在于亮氨酸甲酯的酯基和庞大的烷基取代基与 SalenZn 平面的相对位置, 由于烷基取代基的体积比较大, 空间位阻也很大, 致使两种构型的烷基都远离 Salen 平面, L-亮氨酸甲酯的酯基与 Salen 平面几乎处于平行位置, 而 D-亮氨酸甲酯的酯基则与 Salen 平面较远, 呈竖直状态, 很显然这样的构象与主体分子的空间位阻较小, 有利于与主体的结合。另外, 主体 SalenZn 结构不是很复杂, 对于客体的影响主要是环己环上的手性氢与氨基酸酯的立体排斥作用, 从图中可以看出, 由于环己环的一个手性氢向上伸展, 使得各种氨基酸酯的整体结构与 Salen 平面不是呈垂直状态, 而是远离手性氢的方向。分子力学的计算结果也证明了这一观点: D-亮氨酸甲酯与主体结合后体系总能量为 **120.298 kcal/mol**, L-亮氨酸甲酯为 **122.393 kcal/mol**, L 型明显高于 D 型构型的能量, 因而 D-亮氨酸甲酯与 SalenZn 主体结合时的稳定常数也大一些。这与前一章的实验结果很吻合。其它几对氨基酸酯也表现出同样的规律。





(b)

图 6.2.1 (a) D-LeuOCH₃ 与 SalenZn 缔合体系最低能量构象
(b) L-LeuOCH₃ 与 SalenZn 缔合体系最低能量构象

另外, 从图 6.2.2 的主客体体系的能量与旋转角度关系可以看出, 配合物低能稳定构象存在于 $0 \sim 75^\circ$ 之间及 $230 \sim 360^\circ$ 之间两个范围内, 在 $75 \sim 230^\circ$ 之间稳态构象比较少, 图中出现的最高点并不是最高能垒, 最高能量应该出现在 $150 \sim 200^\circ$ 之间, 中间的平台区是由于在这个区间内能量比较高, 而在优化设定的条件是室温条件, 此范围内 Zn-N(G) 键在低温情况下不能旋转, 而且能量超过设定的能量阈值就排除掉了, 由此可看出所利用的得到的构象确实是最低能量构象。

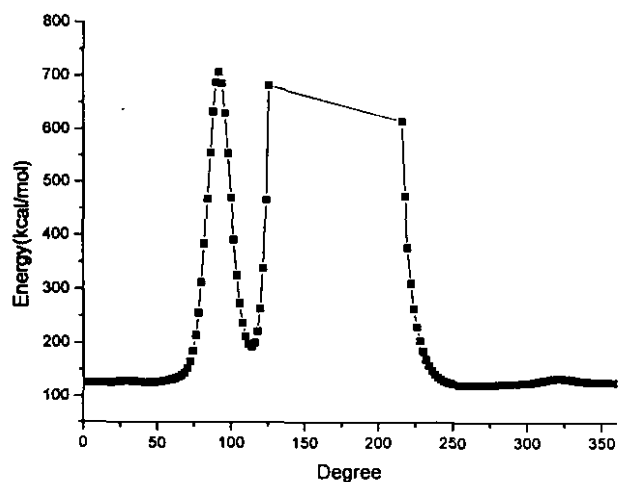


图 6.2.2 L-LeuOCH₃ 配合物体系能量与客体旋转角度的关系

§6.2.3 主客体体系能量组成分析

从表 6.2.1 和 6.2.2 可以看出, 对于氨基酸酯体系的配合物在所有的能量项差值中, 静电能量所占比例最大, 其次是 1, 4-静电能和 Van der waals 能量, 其它各项对能量贡献较小, 可忽略不计, 所以静电能对体系的稳定性起重要作用, 是决定手性分子识别的关键因素。这是因为在弱相互作用中, 起主要作用的能量项是静电能和 Van der waals 能量, 而我们所研究的体系中主体的立体结构对客体的立体作用不是很大, Van der waals 能量就不是主要能量项, 而且主客体之间的杂原子比较多, 电荷因素所起的作用可能比较大, 所以静电能是起决定作用的能量。在表 6.2.1 中, D 型亮氨酸甲酯客体分子与主体分子形成的配合物能量为 120.298 kcal/mol, 低于 L 型配合物的能量 122.293 kcal/mol。其能量差值为 2.095 kcal/mol。因此前者形成的配合物稳定性较大, 即二者结合的更紧密些。

由于在分子模拟过程中忽略了溶剂效应, 所以得到的能量值要比实际值大。而每一项能量数值都是由力场参数决定的, 因此它们的绝对值并没有实际意义, 而我们研究的是 D, L 构型配合物之间的能量差值, 这样的相对值是有意义的。从表中可知, 两个能量的差异主要来自于静电能的贡献, 说明该体系的手性分子识别行为的根源是能量项中的静电能。从表 6.2.1—6.2.5 中可以看出各种氨基酸甲酯体系的能量组成的结果基本类似。下列表中的 **Total Energy in Aggregates** 项主体是 SalenZn 部分的总能量, 这是因为所研究的主体相同, 为了便于比较各个配合物之间的能量项差别, 把配合物中主体与客体部分能量分开计算时主体部分的能量。从表中 **Total Energy in Aggregates** 项可以看出这一部分的结果基本相同, 配合物总能量的差别主要是客体部分的不同造成的。

表 6.2.1 亮氨酸甲酯与 SalenZn 缔合体系分子力学能量组成

energy in aggregates	E_{D-Leu}	E_{L-Leu}	$\Delta E = E_L - E_D$
Bond Stretching Energy	35.372	35.393	0.021
Angle Bending Energy	8.659	8.661	0.002
Torsional Energy	0.691	0.691	0
Out of Plane Bending Energy	1.263	1.263	0
1-4 van der Waals Energy	2.062	2.062	0

van der Waals Energy	-0.408	-0.408	0
1-4 Electrostatic Energy	-6.710	-6.710	0
Electrostatic Energy	2.331	2.331	0
Total Energy in Aggregates	43.260	43.282	0.022
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
Bond Stretching Energy	2.922	3.080	0.158
Angle Bending Energy	28.083	28.966	0.883
Torsional Energy	11.247	11.293	0.046
Out of Plane Bending Energy	1.263	1.401	0.138
1-4 van der Waals Energy	4.944	4.371	-0.573
van der Waals Energy	-5.649	-6.172	-0.523
1-4 Electrostatic Energy	-11.887	-15.512	-3.625
Electrostatic Energy	46.115	51.684	5.569
Total Energy	120.298	122.393	2.095
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol

表 6.2.2 丝氨酸酯体系的能量组成分析结果

Energy in aggregates	E_{D-Ser}	E_{L-Ser}	$\Delta E (L-D)$
Bond Stretching Energy	35.367	35.367	0
Angle Bending Energy	8.661	8.661	0
Torsional Energy	0.691	0.691	0
Out of Plane Bending Energy	1.262	1.262	0
1-4 van der Waals Energy	2.063	2.063	0
van der Waals Energy	-0.408	-0.408	0
1-4 Electrostatic Energy	-6.710	-6.710	0
Electrostatic Energy	2.331	2.331	0
Total Energy in Aggregates	43.256	42.256	0
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
Bond Stretching Energy	2.421	2.534	0.113
Angle Bending Energy	26.066	27.323	1.257
Torsional Energy	11.675	11.901	0.226
Out of Plane Bending Energy	1.201	1.227	0.026
1-4 van der Waals Energy	6.184	4.288	-1.896
van der Waals Energy	-5.538	-5.902	-0.364
1-4 Electrostatic Energy	-14.652	-18.293	-3.641
Electrostatic Energy	40.194	55.417	15.223
Total Energy	110.805	121.800	10.995
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol

表 6.2.3 苏氨酸酯体系的能量组成结果

Energy in aggregates	D-Thr	L-Thr	$\Delta E(L-D)$
Bond Stretching Energy	35.388	35.388	0
Angle Bending Energy	8.665	8.665	0
Torsional Energy	0.691	0.691	0
Out of Plane Bending Energy	1.264	1.264	00
1-4 van der Waals Energy	2.063	2.063	0
van der Waals Energy	-0.408	-0.408	0
1-4 Electrostatic Energy	-6.710	-6.710	0
Electrostatic Energy	2.331	2.331	0
Total Energy in Aggregates	43.283	43.283	0
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
Bond Stretching Energy	2.339	2.878	0.539
Angle Bending Energy	26.382	28.185	1.803
Torsional Energy	11.442	11.451	0.009
Out of Plane Bending Energy	1.118	1.454	0.336
1-4 van der Waals Energy	5.924	4.194	-1.73
van der Waals Energy	-6.088	-5.598	0.49
1-4 Electrostatic Energy	-22.913	-20.432	2.481
Electrostatic Energy	46.662	58.231	11.569
Total Energy	108.149	123.646	15.497
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol

表 6.2.4 酪氨酸酯体系的能量组成

Energy in aggregates	E_{D-Tyr}	E_{L-Tyr}	ΔE
Bond Stretching Energy	35.371	35.371	0
Angle Bending Energy	8.665	8.665	0
Torsional Energy	0.691	0.691	0
Out of Plane Bending Energy	1.264	1.264	0
1-4 van der Waals Energy	2.062	2.062	0
van der Waals Energy	-0.408	-0.408	0
1-4 Electrostatic Energy	-6.710	-6.710	0
Electrostatic Energy	2.331	2.331	0
Total Energy in Aggregates	43.266	43.266	0
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
Bond Stretching Energy	2.668	2.834	0.166
Angle Bending Energy	28.068	29.295	1.227
Torsional Energy	12.263	12.207	-0.056
Out of Plane Bending Energy	1.267	1.432	0.165
1-4 van der Waals Energy	6.145	5.090	-1.055
van der Waals Energy	-6.317	-8.111	-1.794
1-4 Electrostatic Energy	-14.937	-17.969	-3.032
Electrostatic Energy	45.371	53.864	8.493
Total Energy	117.792	121.855	4.063
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol

表 6.2.5 缬氨酸酯体系能量组成

Energy in aggregates	E_{D-val}	E_{L-val}	$\Delta E (L-D)$
Bond Stretching Energy	35.377	35.377	0
Angle Bending Energy	8.666	8.666	0
Torsional Energy	0.691	0.691	0
Out of Plane Bending Energy	1.262	1.262	0
1-4 van der Waals Energy	2.062	2.062	0
van der Waals Energy	-0.408	-0.408	0
1-4 Electrostatic Energy	-6.710	-6.710	0
Electrostatic Energy	2.331	2.331	0
Total Energy in Aggregates	43.270	43.270	0
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
Bond Stretching Energy	2.887	3.178	0.291
Angle Bending Energy	27.219	28.620	1.401
Torsional Energy	11.837	1.1545	-10.6825
Out of Plane Bending Energy	1.219	1.505	0.286
1-4 van der Waals Energy	5.273	4.424	-0.849
van der Waals Energy	-4.640	-5.892	-1.252
1-4 Electrostatic Energy	-11.694	-14.828	-3.134
Electrostatic Energy	43.620	51.971	8.351
Total Energy	118.990	123.795	5.175
	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol

§6.3 SalenZn 与客体分子的量子化学研究

二十世纪中期以来, 随着对生命过程研究的逐渐深入, 先后产生了在分子水平上研究生物化学、理解生命过程乃至模拟生物功能的生物有机化学、生物无机化学、仿生化学等边缘学科, 它们的主要内容是模拟酶, 生物体中的化学反应等^[6, 7]。随着对分子间弱相互作用研究的深入, 有关超分子体系的理论和实验研究已成为化学、生命科学和信息领域的研究热点。本节应用量子化学从头计算方法, 对 SalenZn 大分子体系的手性分子识别行为进行理论研究。

本章的量化计算用 Gaussian94 软件在 PIII450 计算机上完成, 对分子的单点能计算采用了 3-21G 基组进行, 频率分析采用 MNDO 方法完成。

§6.3.1 原子净电荷的影响

一. 配合物中电子供体和电子受体的净电荷的影响

图 6.3.1 配合物中电子供体和受体的净电荷 (Q)

Complexes	Host	Guest	Complexes	Host	Guest
S-L-AlaOMe	-0.10174	0.10174	S-D-AlaOMe	-0.1036	0.1036
S-L-ValOMe	-0.1035	0.1035	S-D-ValOMe	-0.3478	0.3478
S-L-LeuOMe	-0.10657	0.10657	S-D-LeuOMe	-0.9171	0.9171
S-L-SerOMe	-0.09447	0.09447	S-D-SerOMe	-0.1329	0.1329
S-L-ThrOMe	-0.1056	0.1056	S-D-ThrOMe	-0.13776	0.13776
S-L-TyrOMe	-0.10529	0.10529	S-D-TyrOMe	-0.11269	0.11269

按照 Mulliken 电荷分析, 将配合物分成 SalenZn 和氨基酸酯两个部分, 分别求出这两部分的总的原子净电荷。上表 6.3.1 中列出了配合物中 Salen 主体和小分子客体的总净电荷布居, 结果表明形成配合物的主客体间发生了一些电荷的转移, 即电子从氨基酸酯流向 SalenZn 主体分子, 使氨基酸酯客体成为电子供体, Salen 主体成为电子受体。该系列客体分子的电荷转移量在 0.09 ~ 0.9e 之间。电荷转移量比较大, 因此 Zn-N 之间有很强的价键作用。另外电荷转移量的大小与配合物的稳定性有关, 电荷转移量越大, 则配合物越稳定^[9]。从表 6.3.1 可以看出, 对于不同构型的氨基酸, 有 $Q_D > Q_L$, 也就是说 D 型结构的配合物稳定性大于 L 型; 对于同一构型的主体分子, 其脂肪链配合物的净电荷的顺序是 $Q_{LeuOCH_3} > Q_{ValOCH_3} > Q_{AlaOCH_3}$, 与配合物的稳定性规律一致 (表 6.3.2)。而含羟基类配合物顺序 $Q_{ThrOCH_3} > Q_{TyrOCH_3} > Q_{SerOCH_3}$, 与该系列配合物的平衡常数顺序不太一致, 这可能是由于 TyrOCH₃ 虽然也有羟基存在, 有一个庞大的芳香类取代基与其他两个配合物不同, 而计算又是在真空条件下进行的, 没有考虑溶剂效应等一些因素的影响, 可能是计算条件与实验条件差别造成的结果。不过总体上说, 电荷转移量与实验配位平衡常数顺序是一致的 (表 6.3.2)。

表 6.3.2 氨基酸甲酯与 SalenZn 配位体系在 20 °C 时平衡常数的实验数据

L-Guest	K (mol ⁻¹ · dm ³)	D-Guest	K (mol ⁻¹ · dm ³)
L-AlaOMe	2996.7	D-AlaOMe	4733.1
L-ValOMe	3889.6	D-ValOMe	16540.1
L-LeuOMe	10180.2	D-LeuOMe	21613.8
L-SerOMe	5736.2	D-SerOMe	9900.5
L-ThrOMe	8103.2	D-ThrOMe	13962.5
L-TyrOMe	2236.5	D-TyrOMe	4683.6

从电荷转移角度还可以看出: SalenZn 在轴向上与客体分子(氨基酸酯)配位后环上的电子云密度增加, 客体分子的电子云密度降低, 配合后作为一个整体, 电子是通过客体上的氮流向主体分子。从表 6.3.3 中的数据可以看出, 对于客体上参与配位的 N 来说, 它与主体配位后电荷变得更负, 主体上的锌和与之相邻的氮的电荷变得稍正些, (氮由-0.92 变为-0.90 以下), 与锌成键的氧则电荷明显变负, 但从主体 SalenZn 总的净电荷来说, 主体 SalenZn 配位后电子云密度增加, 客体分子的电子云密度减少。这一现象可以用电子流向来解释, 配位前, 客体分子中与主体配位的氮上的负电荷大, 配位后作为一个整体结构, 氨基酸酯上的电子流向氮原子, 然后再通过金属锌流向 Salen 环, 达到整个配位体系的电荷平衡^[10]。文献指出^[11]: 此类 Schiff base 具有类似平面的结构, 由配位场理论可知, 中心金属锌原子中充满电子的 dx^2-y^2 和 dz^2 轨道都可以和平面中配位原子形成 σ 键, 但是, d_{xy} 和 d_{xz} 已经被金属电子占据, 则它们可以与轴向的一些配体的空 π 轨道形成 π 键。这样也就反过来加强了 σ 成键作用, 从而有利于形成低自旋的化合物, 因此锌原子的反馈 π 键的形成又使电子从锌原子流向配位氮原子, 从而锌原子在配位前后正电荷增加, 客体上配位的氮原子负电荷增加。反馈 π 键的形成使得电子返回配体, 配体所带的正电荷数降低, Salen 环上的负电荷也降低。由于这种反馈 π 键的存在, 使得金属席夫碱分子中配体的 π 键电子密度增加, 亲核性增加。而形成的反馈 π 键越强, 配合物越稳定。

另外, 还可以看出, 配体上电荷发生较大变化的是参与配位的氮原子, 说明在形成配合物的过程中电荷主要是从氮原子转移到中心金属离子上, 氮在此体系中起了很大的供电子体作用^[9]。

二. 与锌成键相关的原子净电荷与配合物稳定性的关系

表 6.3.3 氨基酸酯配合物原子净电荷 (与锌成键的氮和氧原子)

	S-L- SerOMe	S-D- SerOMe	S-L- ThrOMe	S-D- ThrOMe	S-L- TyrOMe	S-D- TyrOMe	SalenZn
O(1)	-0.832679	-0.831911	-0.830120	-0.827296	-0.828757	-0.828141	-0.800798
O(2)	-0.820293	-0.814646	-0.818710	-0.804861	-0.811920	-0.806781	-0.795962

N(3)	-0.841266	-0.844594	-0.841601	-0.850536	-0.848258	-0.845800	-0.92282
N(4)	-0.904779	-0.904830	-0.908037	-0.907269	-0.900508	-0.898168	-0.927360
N(G)	-0.889199	-0.913301	-0.884338	-0.852474	-0.882944	-0.918045	_____
Zn	1.231799	1.201661	1.229999	1.226661	1.228735	1.209327	1.201514
N(L)	-0.729836	-0.749798	-0.724304	-0.719051	-0.720018	-0.750628	_____
$Q_{Zn} \times$ $Q_{N(G)}$	-1.095314	-1.097478	-1.087735	-1.088697	-1.084904	-1.110217	_____
$Q_{Zn} \times$ $Q_{N(L)}$	-0.876908	-0.900893	-0.870261	-0.863950	-0.865112	-0.90189	_____

*N(L)为配位前客体中的配位氮原子, N(G)为配位后客体中的配位氮原子

配合物的稳定性与原子的净电荷,特别是与成键关系密切的供电中心和受电中心的电荷密切相关。从各种配合物的原子净电荷上来看,中心金属锌离子的净电荷增加,说明主体和客体之间通过电荷转移,形成了较为明显的配位键。配合物的稳定性除了与电荷的转移的多少有关外,还与配体上电荷发生较大变化的原子有关,即与金属直接相连的氮原子和氧原子有关。从表 6.3.3 中可以看出,原来主体 SalenZn 在配位前两个氮原子和两个氧原子的电荷基本相同,而加入配体后,两类原子的电荷发生明显变化,氧原子的电荷变得更负,氮原子的电荷变正些,这是由于主体中心的锌原子由原来的对称四配位类平面结构变为五配位不对称结构,而导致体系的电荷进行了重新分布的结果。

表 6.3.3, 6.3.4 中 $Q_N \times Q_{Zn}$ 表示成键能力的大小,可以看出供电中心 N, 和受电中心 Zn 在形成配合物后原子净电荷的乘积 $Q_N \times Q_{Zn}$ 的绝对值都增加,这表明形成配合物后,供电中心和受电中心的静电作用加强, $Q_N \times Q_{Zn}$ 的绝对值大小顺序为 $D > L$, 同时它们的键长相差不大(表 6.3.11), 且依次增加,这表明形成配合物的静电作用依次减小,因此,上述配合物的稳定性的规律为: $D > L$ 。当然,有的配合物电荷转移量较少(如 $AlaOCH_3$), 尽管 $Q_N \times Q_{Zn}$ 的绝对值比较大,其静电作用较强,但配合物共价性质的成键作用很弱,因此,稳定性则相对较差^[90]。

由此可见,形成配合物时,发生电荷转移,分子间产生了弱相互作用,既有一定的共价作用,也有静电作用,因此从配合物的电荷考虑稳定性由两方面因素综合决定。

表 6.3.4 氨基酸酯类配合物的原子净电荷 (脂肪链系列)

	S-L- AlaOMe	S-D- AlaOMe	S-L- ValOMe	S-D- ValOMe	S-L- LeuOMe	S-D- LeuOMe	SalenZn
O(1)	-0.824351	-0.815253	-0.827409	-0.827405	-0.814767	-0.829277	-0.795962
O(2)	-0.815316	-0.824514	-0.805594	-0.805595	-0.827818	-0.812385	-0.800797
N(3)	-0.844557	-0.844262	-0.841173	-0.841168	-0.842907	-0.844178	-0.92282
N(4)	-0.902354	-0.902117	-0.899662	-0.899659	-0.903301	-0.901677	-0.927360
Zn	1.232746	1.232606	1.208134	1.208137	1.229724	1.221419	1.201514
N(G)	-0.879320	-0.879363	-0.906071	-0.906078	-0.876852	-0.883999	_____
N(L)	-0.717480	-0.717605	-0.715938	-0.737708	-0.716499	-0.713451	_____
Q_{Zn}^X	-1.083978	-1.083908	-1.094655	-1.094666	-1.078300	-1.079733	_____
$Q_{N(G)}$							_____
Q_{Zn}^X	-0.862062	-0.862212	-0.860209	-0.886366	-0.860884	-0.857221	_____
$Q_{N(L)}$							_____

§6.3.2 轨道能量对配合物稳定性的影响

一. 用量子化学方法计算体系能量

用量子化学方法计算主体和氨基酸客体分子的自洽场能量 E , 比较反应前后能量的变化值 ΔE , 配合物中心离子与客体相互作用的能量 ΔE , 可按下式计算得到:



反应生成配合物 (SalenZn-L) 稳定化能定义为

$$\Delta E = E(\text{SalenZn} \cdot L) - E(\text{SalenZn}) - E(L)$$

按上述定义, 从量子化学角度, 稳定化能 (ΔE) 是从具有最稳定的构型相应的主体配合物 (SalenZn) 和客体分子 (L) 的能量出发, 与形成的配位配合物能量最低值的差值 (表 6.3.5)。

6.3.5 主客体缔合前后的能量的差别

Guest	E(HG)(a.u)	E(H)(a.u)	E(G)(a.u)	ΔE (a.u)	ΔE (kJ/mol)
L-AlaOCH ₃	-3150.067		-358.86	-2.507	-6582.13
L-ValOCH ₃	-3227.709		436.50	-2.509	-6587.38
L-LeuOCH ₃	-3266.523		475.22	-2.513	-6597.88
L-SerOCH ₃	-3224.50	-2788.70	433.29	-2.51	-6590.01
L-ThrOCH ₃	-3263.41		-472.10	-2.52	-6616.26
L-TyrOCH ₃	-3452.766		-661.56	2.506	-6579.50

*1a.u = 1Hartree = 627.51Kcal/mol = 2625.50KJ/mol

从上表中数据可以看出,主客体结合后能量降低,有利于配合物的稳定存在,而且配合物能量降低越多,说明此类配合物体系越稳定,各种氨基酸酯与主体结合的能力稍有差别。但稳定化能的顺序与实验的热力学平衡常数顺序是一致的(表 6.3.2)。

二. 配合物分子的 HOMO 轨道能量

文献指出^[10]:配合物分子稳定性还与前沿轨道的能量,特别是最高占有轨道(HOMO)的能量 E_H ,最低空轨道(LUMO)的能量 E_L 及能量差 E_{L-H} 有密切的关系,占据的分子轨道都是负值,而所有的空轨道的能量均为正值,说明配合物是稳定的。对于结构相似的分子,最高占有轨道的能量绝对值越大,则分子越稳定。在表 6.3.6 中,对于 D 型和 L 型氨基酸酯来说, D 型的最高占有轨道的能量绝对值大于 L 型结构,因此稳定性顺序为 $D > L$;而同一构型结构相似的脂肪链氨基酸酯,其 HOMO 能量绝对值顺序: $E_{LeuOCH_3} > E_{ValOCH_3} > E_{AlaOCH_3}$,这与平衡常数的实验结果顺序一致^[10]。

分子最高占有轨道和最低空轨道的能差 ΔE_{L-H} 也可以对配位反应的紫外可见光谱的蓝移作出解释,主客体的配合不仅使整个体系的能量降低,而且使配位配合物的最低空轨道和最高占有轨道之间的能差 ΔE 与主体 SalenZn 的 ΔE 相比升高,因此电子由基态跃迁到激发态变得困难,从而有激发态回到基态的能量也随之增加,表现在电子光谱上为谱带相应地向短波方向移动。(图 5.1.1)

表 6.3.6 用 Gaussian94 / 3-21G 计算的各种配合物的 HOMO, LUMO 能量及两者的差值。(能量单位为 A.U)

配合物	E_H	E_L	$\Delta E (L-H)$	E (RHF)
S-L-AlaOMe	-0.25058	0.09926	0.34984	-3150.069
S-D-AlaOMe	-0.25139	0.09921	0.34960	-3150.069
S-L-ValOMe	-0.25121	0.09727	0.34848	-3227.709
S-D-ValOMe	-0.25684	0.09727	0.35418	-3227.709
S-L-LeuOMe	-0.25186	0.09857	0.34943	-3266.523
S-D-LeuOMe	-0.25694	0.09617	0.35615	-3266.523
S-L-SerOMe	-0.24538	0.09488	0.34652	-3224.50
S-D-SerOMe	-0.25064	0.10545	0.35383	-3224.49
S-L-ThrOMe	-0.24753	0.09709	0.34455	-3263.31
S-D-ThrOMe	-0.25093	0.10456	0.35549	-3263.31
SalenZn	-0.25532	0.08522	0.34054	-2788.70

表 6.3.7 氨基酸甲酯配体的 HOMO, LUMO 能量及两者的差值结果

配体	E_H	E_L	$\Delta E (L-H)$
L-AlaOMe	-0.37612	0.18182	0.55794
D-AlaOMe	-0.37607	0.18167	0.55774
L-ValOMe	-0.37466	0.18195	0.55661
D-ValOMe	-0.36570	0.17599	0.54169
L-LeuOMe	-0.37267	0.18104	0.55371
D-LeuOMe	-0.37287	0.17847	0.55134
L-SerOMe	-0.38021	0.18338	0.56359
D-SerOMe	-0.35638	0.18025	0.53663
L-ThrOMe	-0.38038	0.18815	0.56853
D-ThrOMe	-0.36492	0.18281	0.54774
L-TyrOMe	-0.31217	0.13033	0.44250
D-TyrOMe	-0.31149	0.13287	0.44436

表 6.3.7 用 3-21G 方法计算得到的独立的主、客体的前沿轨道能量, 从表 6.3.6, 6.3.7 中可知, SalenZn 主体的 LUMO 轨道与客体氨基酸酯的(以 L-AlaOCH₃ 为例) HOMO 轨道能级分别为 0.08522Hartree 和-0.37612Hartree, 而 SalenZn 的 HOMO 轨道与氨基酸酯的 LUMO 轨道的能级分别为-0.25532 Hartree, 0.18182 Hartree, 根据能量相近原理, 可见生成配合物时, 是氨基酸酯的 LUMO 轨道与 SalenZn 的 HOMO 轨道作用, 即电子由氨基酸酯(客体)流向金属锌的 Salen 环, 这与上述原子净电荷的计算相同, 这种电子转移将降低氨基酸酯的电子密度^[12]。

三. 最高占有轨道和最低空轨道的原子轨道布居结果

由于每个 HOMO, LUMO 分子轨道都是由 100 多条原子轨道线性组合而成, 完全列出每一个原子轨道系数太冗长, 另外用参与组合的各类原子轨道系数的平方和归一化来表示该类原子轨道在最高占据的分子轨道的贡献(或原子轨道布居), 计算很复杂, 所以我们直接列出各原子的轨道系数。列表如下: 表 6.3.8, 6.3.9 分别是配位的锌原子和氮原子对 HOMO, LUMO 轨道的贡献。另外中心金属 Zn 原子与之直接相连的两个氮原子和两个氧原子对 HOMO, LUMO 轨道的贡献, 列于表 6.3.10。

对于主客体的配位作用, 即给体-受体相互作用, 可用前沿轨道电子密度来说

明, 在一个给体分子中, HOMO 轨道中的电子云密度是电荷转移的关键。而对于受体分子 LUMO 轨道中电子云密度是重要的, 按照化学反应性的分子轨道理论 (FMO), 反应产物的形成是由于反应物种的前沿轨道, 即最高占有轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 以及它们附近的轨道相互作用而形成的。在配合物体系中的前沿轨道 HOMO 和 LUMO 主要考虑主体金属锌离子参与贡献, 以及客体氮原子参与的贡献。虽然轨道系数大于 0.03 以上的轨道主要是锌原子的 6S, 6P, 7S 空轨道, 以及氮原子的 3S, 3PZ 轨道的作用, 但各轨道贡献对 HOMO 的贡献仍然是比较小的 (与 Zn-N, Zn-O 成键轨道比较), 尽管如此主客体之间产生的作用似是不能忽视的。

表 6.3.8 氨基酸酯配合物体系的 HOMO 轨道的轨道系数

Complex	atom	HOMO
S-L-AlaOMe	N	0.03826(3S)-0.03360(3PZ)
	Zn	-0.02784(4ZZ)+0.02958(4YZ)0.02509(5ZZ)+ 0.02699(5YZ)-0.03134(6PX)-0.04668(7PZ)
S-D-AlaOMe	N	0.03848(3S)-0.03409(3PZ)
	Zn	-0.02861(4ZZ)+0.02974(4YZ)-0.02539(5ZZ)+0.02714(5YZ) 0.03127(6PX)-0.04707(7PZ)
S-L-ValOMe	Zn	0.02750(4XX)-0.03175(4YZ)-0.02819(5YZ)+0.03408(6PX)-0.04746(7PX)- 0.03159(7PY)
S-D-ValOMe	Zn	0.02750(4ZZ)-0.03175(4YZ)-0.02820(5YZ)+0.03409(6PX)-0.04745(7PX)- 0.03158(7PY)
S-L-LeuOMe	N	0.03792(3S)-0.03457(3PZ)
	Zn	0.02941(4XX)-0.02667(4ZZ)-0.03419(4YZ)+0.02622(5XX)- 0.03063(5YZ)+0.03890(6PX)-0.04780(7PZ)
S-D-LeuOMe	N	0.02867(3S)-0.02533(3PZ)
	Zn	0.02611(4XY)-0.03160(4YZ)-0.02803(5YZ)+0.03211(6PX)-0.03348(7PX)- 0.04502(7PY)-0.02526(7PZ)
S-L-SerOMe	N	0.04524(3S)-0.03522(3PZ)
	Zn	0.02717(4XX)-0.02883(4ZZ)+0.03254(4YZ)-0.02607(5ZZ)+0.02957(5YZ)- 0.03226(6PX)-0.04808(7PZ)
S-D-SerOMe	Zn	0.02873(4YZ)+0.02600(5YZ)- 0.02649(6PX)+0.02697(7PX)-0.02819(7PZ)

S-L-ThrOMe	N	0.03963(3S)-0.04019(3PZ)
	Zn	0.02784(4XX)-0.03075(4ZZ)+0.03302(4YZ)-0.02781(5ZZ)-0.03451(6PX)-0.04991(7PZ)
S-D-ThrOMe	N	0.03071(3S)-0.02990(3PX)
	Zn	0.02849(4XZ)-0.02653(6PX)+0.04425(7PX)
S-L-TyrOMe	Zn	0.02931(4YY)+0.03180(4XZ)+0.02635(5YY)+0.02840(5YZ)+0.03894(6PY)-0.02872(7S)-0.03923(7PY)-0.03410(7PZ)
S-D-tyrOMe	N	0.02729(2PZ)-0.02535(3S)-0.02615(3PY)
	Zn	-0.02899(4XX)-0.03310(4YZ)-0.02525(5XX)-0.02956(5YZ)+0.02762(6PY)-0.02883(7S)-0.06529(7PY)

(选出轨道系数大于 0.025 以上的参数项)

表 6.3.9 氨基酸酯配合物体系的 LUMO 轨道的轨道系数(大于 0.03 的系数项)

Complexes	Atom	Molecular orbital coefficients of LUMO
S-L-AlaOMe	Zn	0.0307(4YZ)-0.0589(6S)+0.0570(6PX)-0.0915(6PY)-0.0629(6PZ)+0.0592(7S)-0.1411(7PX)+0.1255(7PY)
S-D-AlaOMe	Zn	0.0306(4YZ)-0.0585(6S)+0.0569(6PX)-0.0912(6PY)-0.0626(6PZ)+0.0591(7S)-0.1414(7PX)+0.1250(7PY)
S-L-ValOMe	Zn	-0.0663(6S)-0.0792(6PX)+0.0357(6PY)-0.0943(6PZ)+0.0576(7S)+0.1470(7PX)+0.587(7PZ)
S-D-ValOMe	Zn	-0.0663(6S)-0.0792(6PX)+0.0357(6PY)-0.0943(6PZ)+0.0576(7S)+0.1470(7PX)+0.587(7PZ)
S-L-LeuOMe	Zn	0.0317(4XZ)-0.0541(6S)-0.0981(6PX)+0.0401(6PY)-0.0666(6PZ)+0.0482(7S)+0.1941(7PX)
S-D-LeuOMe	Zn	-0.0812(6S)-0.0864(6PX)-0.0965(6PZ)+0.0936(7S)+0.1546(7PX)+0.0807(7PZ)
S-L-SerOMe	Zn	-0.0664(6S)+0.0659(6PX)-0.0790(6PY)-0.0639(6PZ)+0.0781(7S)-0.1516(7PX)+0.1002(7PY)+0.0330(7PZ)
S-D-SerOMe	Zn	-0.0646(6S)+0.0526(6PX)-0.0677(6PY)-0.0728(6PZ)+0.0582(7S)-0.1245(7PX)+0.1027(7PY)
S-L-ThrOMe	Zn	-0.0642(6S)+0.0636(6PX)-0.0726(6PY)-0.0663(6PZ)+0.0789(7S)-0.163(7PX)+0.0767(7PY)+0.0467(7PZ)
S-D-ThrOMe	Zn	0.0362(4YZ)-0.0544(6S)+0.0378(6PX)-0.0836(6PY)-0.0717(6PZ)-0.1195(7PX)+0.1453(7PY)
S-L-TyrOMe	Zn	-0.0512(6S)-0.0468(6PX)-0.0921(6PY)-0.0716(6PZ)+0.0417(7S)+0.1866(7PY)
S-D-TyrOMe	Zn	-0.0698(6S)-0.0623(6PX)-0.0619(6PY)-0.1014(6PZ)+0.0623(7S)+0.0622(7PX)+0.1208(7PY)+0.717(7PZ)

(选出轨道系数大于 0.03 的参数项)

* 在轨道系数中的出现的 5s, 5p, 6s, 6p, 7s, 7p 等轨道并不是锌原子的实际轨道, 因为我们知道, 锌原子的实际空轨道只有 4s, 4p。这是由于在计算时所用的 3-21G 基组程序中, 对原有的 4s, 4p 轨道进行劈裂, 得到了输出中的 5s, 5p, 6s, 6p, 7s, 7p 等轨道。

表 6.3.10 与锌相连的 N, O 原子轨道对 HOMO, LUMO 的贡献

	HOMO	LUMO
S-L-AlaOMe	-0.1837(O _{2,2PZ})+0.1191(O _{2,3PY})-0.2491(O _{2,3PZ}) 0.1197(N _{4,2PZ})-0.1697(N _{4,3PZ})	- 0.1068(O _{1,2PZ})+0.1754(O _{1,3PZ})- 0.1945(N _{3,2PZ})-0.3453(N _{3,3PZ}) -0.1080(N _{4,3PZ})
S-D-AlaOMe	0.1837(O _{1,2PZ})+0.1185(O _{1,3PY})-0.2489(O _{1,3PZ})- 0.1196(N _{3,2PZ})-0.1695(N _{3,3PZ})	-0.1945(N _{2,2PZ})-0.3454(N _{2,3PZ})- 0.1094(N _{3,3PZ})+0.1066(O _{3,2PZ}) +0.1751(O _{3,3PZ})
S-L-ValOMe	0.1093(O _{1,2PZ})+0.1492(O _{1,3PZ})+0.1155(O _{2,2PX})- 0.1454(O _{2,2PZ})-0.1951(O _{2,3PZ})+0.1596(O _{2,3PX})+ 0.1205(N _{3,3PZ})-0.1041(N _{4,2PZ})-0.1497(N _{4,3PZ})	0.1435(O _{1,3PZ})-0.1742(N _{3,2PZ}) +0.1141(N _{3,3PX})-0.3048(N _{3,3PZ})- 0.1711(N _{4,3PZ})
S-D-ValOMe	0.1092(O _{1,2PZ})+0.1492(O _{1,3PZ})+0.1155(O _{2,2PX}) -0.1454(O _{2,2PZ})+0.1596(O _{2,3PX})-0.1961(O _{2,3PZ})+ 0.1204(N _{3,3PZ})-0.1041(N _{4,2PZ})-0.1497(N _{4,3PZ})	0.1434(O _{1,3PZ})-0.1742(N _{3,2PZ}) +0.1141(N _{3,3PX})-0.3047(N _{3,3PZ})- 0.1712(N _{4,3PZ})
S-L-LeuOMe	0.1081(O _{1,2PX})-0.1774(O _{1,2PZ})+0.1520(O _{1,3PX})+ 0.2398(O _{1,3PZ})+0.1203(N _{3,2PZ})+0.1705(N _{3,3PZ})	-0.1431(O _{1,3PZ})-0.3436(N _{2,3PZ})- 0.1037(N _{3,3PZ})- 0.1706(O _{3,3PZ})+0.1038(O _{3,2PZ})
S-D-LeuOMe	0.1069(O _{1,3PZ})+0.1352(O _{2,2PX})+0.1562(O _{2,2PZ})+ 0.1865(O _{1,3PX})+0.2091(O _{2,3PZ})-0.1107(N _{4,2PZ})- 0.1582(N _{4,3PZ})	0.1472(O _{1,3PZ})- 0.1773(N _{2,2PZ})+0.1444(N _{3,3PX})- 0.3085(N _{3,3PZ})-0.1430(N _{4,3PZ})
S-L-ThrOMe	-0.1809(O _{2,2PZ})-0.1124(O _{2,3PX})+0.1259(O _{2,3PY})- 0.2450(O _{2,3PZ})-0.1178(N _{3,3PZ})-0.1662(N _{4,3PZ})	0.1049(O _{1,2PZ})+0.1735(O _{1,3PZ})- 0.1961(N _{3,2PZ})-0.3474(N _{3,3PZ})
S-D-ThrOMe	0.1264(O _{1,3PZ})+0.1036(O _{2,2PY})-0.1797(O _{2,2PZ})+ 0.1431(O _{2,3PY})+0.2413(O _{2,3PZ})+0.1055(N _{3,3PZ})- 0.1152(N _{4,2PZ})-0.1644(N _{4,3PZ})	0.1643(O _{1,3PZ})-0.1825(N _{3,2PZ})- 0.3255(N _{3,3PZ})-0.1405(N _{4,3PZ})
S-L-SerOMe	0.1816(O _{2,2PZ})-0.1083(O _{2,3PX})+0.110(O _{2,3PY})- 0.2468(O _{2,3PZ})-0.1206(N _{3,3PZ})-0.1712(N _{4,3PZ})	0.1044(O _{1,2PZ})+0.1721(O _{1,3PZ})- 0.1980(N _{3,2PZ})-0.3505(N _{3,3PZ})
S-D-SerOMe	0.1305(O _{1,3PZ})-0.1662(O _{2,2PZ})+0.1309(O _{2,3PY})- 0.2252(O _{2,3PZ})+0.1076(N _{3,3PZ})-0.1138(N _{4,2PZ})- 0.1614(N _{4,3PZ})	0.1563(O _{1,3PZ})-0.1849(N _{3,2PZ})- 0.1064(N _{3,3PY})-0.3252(N _{3,3PZ})- 0.1470(N _{4,3PZ})
S-L-TyrOMe	0.1008(O _{1,2PZ})+0.1396(O _{1,3PZ})-0.1611(O _{2,2PZ})+ 0.1340(O _{2,3PY})-0.2184(O _{2,3PZ})+0.1151(N _{3,3PZ})- 0.1084(N _{4,2PZ})-0.1528(N _{4,3PZ})	0.1001(O _{1,2PZ})+0.1655(O _{1,3PZ})- 0.1860(N _{3,2PZ})-0.3305(N _{3,3PZ})- 0.1384(N _{4,3PZ})
S-D-TyrOMe	0.1787(O _{1,2PZ})-0.1089(O _{1,3PX})+0.2396(O _{1,3PZ})- 0.1096(O _{2,3PZ})+0.1268(N _{3,2PZ})+0.1801(N _{3,3PZ})	0.1313(O _{1,3PZ})-0.1531(N _{3,2PZ}) +0.1130(N _{3,3PX})-0.2696(N _{3,3PZ})- 0.2238(N _{4,3PZ})-0.1157(N _{4,2PZ})

* 选出轨道系数大于 0.1 的参数项。

从表 6.3.8-10 中可以清楚地看出, 与锌相连的氧原子和氮原子对 HOMO, LUMO 轨道的贡献, 即轨道系数 (大于 0.1) 比与锌原子配位的客体分子的氮原子的轨道系数大得多, 说明 Zn-N (G) 键形成了比 Zn- (N) 弱的配位键。

§6.3.4 成键 Mulliken 布居分析

Mulliken 布居是 Mulliken^[13] 提出的表示电荷在各原子之间分布情况的方法。Mulliken 指出, 成键原子 A 和 B 的总重叠电荷 $n(A, B)$ 反映 A 和 B 原子之间形成共价键的程度, 若 $n(A, B)$ 很大, 则 A 和 B 原子之间有共价键存在, 若 $n(A, B)$ 很小, 则表示 A 和 B 之间不存在共价键或离子键。

表 6.3.11 中给出了锌与客体配位氮原子之间的 Mulliken 布居数, 配体上的氮与中心离子 (Zn) 之间有一定的电子云重叠布居数, 布居值已经达到了 0.1 以上, 与原来的 Zn-N 键的电子云布居相差不多, 表明所形成的配位键 (Zn-N) 有一定的共价成分。由于配位作用, 配体分子的电子随分子轨道的形成而部分的转移到 Zn 上, 发生了配体→中心离子的电荷转移, 锌及周围的成键化学键电子密度降低, 附近的成键的重叠布居数减少^[14], 从表中的数据也可以看出这一点, 附近的 Zn-N, Zn-O 键的重叠布居都有不同程度的减少, 这也是主体锌原子与客体的氮原子形成配位键的一个重要证据之一。因此可以说, 氨基酸酯客体的引入导致了 Salen 环上电荷密度的重新分配, 以及原子间电子云重叠程度也发生了相应的变化。

表中每一种氨基酸酯配合物的 Zn-N (G) 键的电子云重叠布居变化各不相同, 布居数据大小表示重叠程度, 重叠程度越大, 形成的配位键越牢固, 也就是形成的配合物越稳定。表中可以看出配位键的重叠程度基本上是与配位反应平衡常数顺序是一致的。

另外从键长的数据也可以考察主客体的配合作用。键长数据列于表 6.3.12。

表 6.3.11 氨基酸酯类配合物 Mulliken 键长布居

	Zn-O1	Zn-O2	Zn-N3	Zn-N4	Zn-N(G)	C26-N(G)
S-L-AlaOMe	.190171	.182929	.106232	.107150	.114900	.179344
S-D-AlaOMe	.189815	.183144	.106000	.107149	.115052	.179655
S-L-ValOMe	.183483	.184014	.109045	.105788	.118363	.154997
S-D-ValOMe	.183487	.184010	.109042	.105789	.118367	.154986
S-L-LeuOMe	.189623	.179632	.107398	.106973	.118705	.180674
S-D-LeuOMe	.183107	.182081	.109401	.105572	.118871	.150633
S-L-SerOMe	.189910	.182809	.106893	.108932	.114364	.171324
S-D-SerOMe	.185931	.186202	.107104	.104561	.119459	.192680
S-L-ThrOMe	.193011	.185889	.107226	.106158	.115879	.172909

S-D-ThrOMe	.191087	.185480	.113616	.096213	.119581	.147684
S-L-TyrOMe	.193413	.190395	.107454	.104777	.111669	.185621
S-D-TyrOMe	.194100	.180904	.108911	.105359	.116238	.155365
SalenZn	.198805	.190168	.117436	.112717		

表 6.3.12 氨基酸酯类配体键长 (单位为 Å)

配合物	Zn-N (G) (guest)	Zn-O ₁ (host)	Zn-O ₂ (host)	Zn-N ₁ (host)	Zn-N ₂ (Host)
S-L-AlaOMe	1.9585	1.8331	1.8812	1.9378	1.9289
S-D-AlaOMe	1.9584	1.833	1.8812	1.9378	1.9292
S-L-ValOMe	1.9572	1.837	1.8831	1.9382	1.9274
S-D-ValOMe	1.9571	1.837	1.8831	1.9383	1.9274
S-L-LeuOMe	1.9551	1.8332	1.8815	1.9403	1.9316
S-D-LeuOMe	1.9547	1.8325	1.8775	1.9373	1.9262
S-L-ThrOMe	1.9513	1.8351	1.8853	1.9411	1.9335
S-D-ThrOMe	1.9486	1.8314	1.8766	1.9258	1.9163
S-L-SerOMe	1.9563	1.8321	1.8800	1.9382	1.9295
S-D-SerOMe	1.9524	1.8318	1.8773	1.929	1.9193
S-L-TyrOMe	1.9604	1.837	1.8856	1.9411	1.9321
S-D-TyrOMe	1.9559	1.8377	1.884	1.9368	1.9262
SalenZn		1.8996	1.8996	2.1104	2.1102

表 6.3.12 中键长是利用分子力学优化得到的键长数据, 数据表明, Zn-N (G) 的键长与 Zn-N₁, Zn-N₂ 略长, 说明 Zn-N (G) 键较强。对于主体 SalenZn 配合物, 由于客体小分子的配位作用, 使得 Zn-O, Zn-N 键由原来的非常对称的相等键长变成不相等的 Zn-O, Zn-N 键。这是由于客体分子的配位作用引起的中心金属 Zn 与客体小分子的氮形成的配位键的长短, 与主体与客体形成配合物的能力有关。Zn-N (G) 键越短, 主客体结合能力越强, 即配合物越稳定, 实验得到的平衡常数也越大。氨基酸酯系列配合物的配位键键长顺序是: 不同构型的配合物, L > D; 对于结构相似的同型配合物, S-AlaOMe > S-Val OMe > S-LeuOMe ; S-TyrOMe > S-SerOMe > S-ThrOMe, 即配合物的稳定性是与之相反的顺序, 这与前面一章的热力学平衡常数顺序是相吻合的 (表 6.3.2)。

§6.3.5 配合物偶极矩的影响

从表 6.3.13 可以看出, 配合物体系形成后, 整个体系的总偶极矩均发生了变化, 说明体系的极性发生了变化。偶极矩的变化表明: 不同种类和构型的氨基酸酯客体引入均导致分子发生不同程度的极化, 并且从极化的矢量方向上看, 氨基酸酯的构型不同导致配合物的极化方向也不完全相同。说明不同构型的客体分子在与主体配位时采用不同的空间构型, 从而反映出主体化合物对氨基酸酯的识别能力。配合物的偶极矩比配位前主体化合物的偶极矩相应都降低。另外, L 型均小于 D 型, 在每一个轴向上, 同型的配合物偶极矩的方向大多数保持一致。从偶极矩的变化上说明轴配反应的发生, 引起了分子间电荷的重新分布。

表 6.3.13 氨基酸酯类的偶极矩变化结果 (Debye)

配合物	X	Y	Z	Total dipole
SalenZn	0.3056	9.5324	0.5745	9.5546
S-L-AlaOMe	-1.5225	3.3292	5.8029	6.8611
S-D-AlaOMe	-1.5120	3.3482	5.7821	6.8505
S-L-ValOMe	5.0448	-2.0525	7.0637	8.9196
S-D-ValOMe	5.0452	-2.0527	7.0638	8.9199
S-L-LeuOMe	2.9247	-02.0426	5.8565	6.8575
S-D-LeuOMe	4.7415	1.7037	6.0208	7.8507
S-L-SerOMe	-3.2184	2.8936	4.3205	6.1154
S-D-SerOMe	-0.6796	0.9383	6.7111	6.8104
S-L-ThrOMe	-2.9860	2.1632	5.3227	6.4727
S-D-ThrOMe	-0.6516	2.4331	8.7040	9.0612
S-L-TyrOMe	2.1509	-0.9934	5.0641	5.5909
S-D-TyrOMe	3.5695	2.6906	5.5797	7.1494

结论:

本章采用分子力学和量子化学计算相结合的方法, 从理论化学的角度解释了手性分子识别现象, 揭示了所研究体系识别的本质。得到如下的结论:

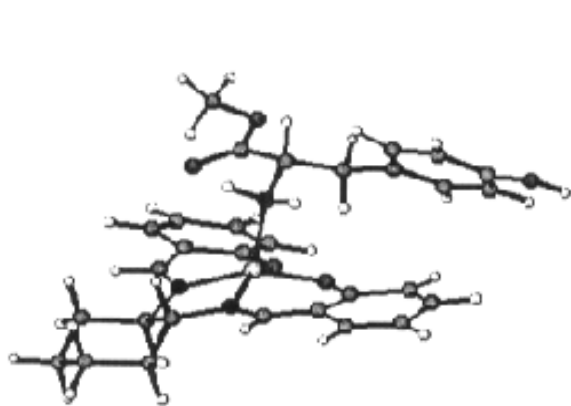
- 一, 将分子力学的方法引入手性 Salen 金属配合物的识别研究中, 用系统搜索方法得到主体 SalenZn 与各类氨基酸酯缔合后的体系最低能量及其构象, 对于 L 和 D 型的氨基酸酯配合物体系, 得到了 L 型的能量高于 D 型, 说明了后者的构象比前者稳定。并且分析了两个体系能量差异的主要来源, 对能量差异贡献最大的是静电能, 即分子识别的主要根源是静电能的差异。
- 二, 配位后导致体系的电荷重新分布, 分布的最终结果是部分电荷转移, 金属锌原子所带的正电荷增加, 而参与配位的氮原子的负电荷也增加。
- 三, 从配合物前沿轨道能量的组成和对分子轨道的贡献说明了能量与配合物稳定性的关系: HOMO 轨道能量为负值, LUMO 轨道能量为正值, 化合物处于稳定状态, 而且 HOMO 能量的绝对值越大, 配合物越稳定。
- 四, 从原子净电荷、Mulliken 布居、键长等角度讨论了配合物稳定性的顺序: 电荷转移量越多, 体系越稳定; 轨道成键电子重叠布居数越大, 配合物越稳定; 主体与客体形成的 Zn-N (G) 键键长越短, 配合物越稳定。这些与前一章的热力学实验得到的平衡常数顺序是一致的。

总之, 从分子力学和量子化学的角度研究手性分子识别, 对上一章的实验事实从理论上给以解释和论证, 是手性分子识别研究的又一有力的工具。

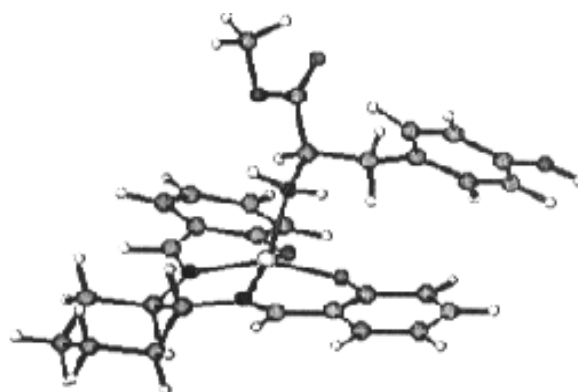
本章的创新之处:

首次把分子力学方法和量子化学计算相结合的方法引入 SalenZn 配合物与氨基酸甲酯体系的分子识别的研究中。

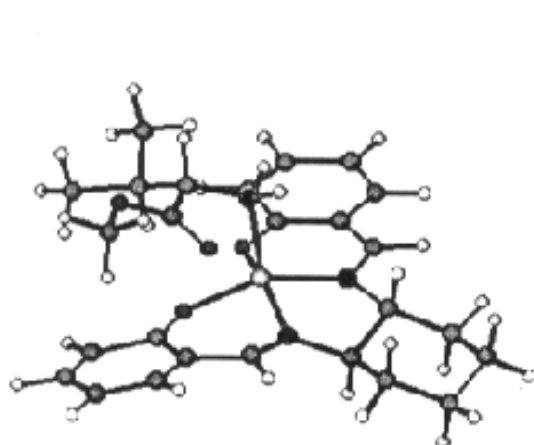
附录I 几个典型的配合物最低能量构象



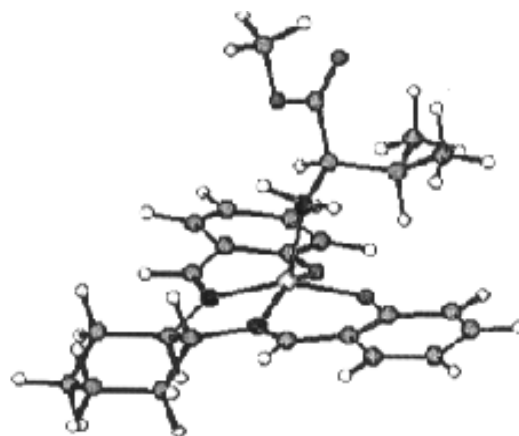
SalenZn-L-tyrOMe



SalenZn-D-TyrOMe



SalenZn-L-ValOMe



SalenZn-D-ValOMe

参考文献

1. a) 郭宗儒, *药物化学总论*, 中国医药科技出版社, 北京, 1994,
- b) Takeuchi, M., Imada, T.; Shinkai, S.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2069
- c) Mizono, T.; Takeuchi, M.; Hamachi, I.; et al, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1998**, 2281.
- d) Yashima, E.; maeda, K.; Okamoto, Y.; et al, *Nature*, **1999**, *399*, 449
- e) Sugasaki, A.; Iketa, M.; Takeuchi, M, et al, *J. Chem. Soc, Perkin Trans 1* **1999**, 3259
- f) Chipperfield, J.R.; Clayton, J.; Khan, S.A.; et al. *J. Chem. Soc, Dalton Trans 1*, **2000**, 1087
2. a) Mizuno, Y.; Aida, Takuzo, T.; Yamaguchi, Kentaro.; *J. Am. Chem. Soc*, **2000**, *122*, 5278-5285
- b) Rebek, J, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *29*, 245
- c) Pauling L, Corey R.C., Branson H.R., *Proc. Nat. Accd., Sci. U.S.A.*, **1951**, *37*, 205
- d) Huang, X.; Rickman, H.B.; Borhan, B.; et al, *J. Am. Chem. Soc*, **1998**, *120*, 6185
- e) Mizudani, T.; Kurahashi, T.; Murikami, T.; et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8991
3. a) Ringo, M. C.; Evans, C. E.,; *J. Phys. Chem, B* **1997**, *101*, 5525-5530
- b) Castronuovo, G.; Elia, V.; Postiglione, Ciro., et al *Thermochemica Acta*, **1999**, *339*, 11-19
- c) Dodziuk, H.; Lukin, O.; Nowiński, K.S.; *J. Mol. Struct. (theochem)* **2000**, (*503*), 221-230
- d) Xia, B. Y.; Cai, W. S.; Shao, X.G.; et al, *J. Mol. Struct. (theochem)*, **2001** (*546*), 33-38
- e) Ahn, S.; Ramirez, J.; Grigorean, G.; *J. Am. Soc. Mass Spectrom*, **2001**, 278-287
4. a) Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem*, **1976**, *13*, 1
- b) Burkert U, Allinger N. L, "Molecular Mechanics", American Chemical Society, **1982**
- c) Osawa E, *Top, Sterchem*, **1982**, *13*, 117
5. Favini, G, *Theochem*, **1983**, *10*, 139
6. Jeffrey G.A, Saenger W, *Hydrogen Bonding Biological Structures*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, **1991**, 1
7. Robertson J.M, *Nature*, **1935**, *136*, 755
8. 刘涛 南开大学博士论文, 2001, 4
9. a) 郑康成, 陈忠宁, 黄加多, 刘汉钦, *物理化学学报*, **1999**, *15* (3), 204-209
- b) 郑康成, 匡代彬, 毛淑才, 沈勇, *化学学报*, **2001**, *59* (2), 207-212
- c) 郑康成, 陈忠宁, 黄加多, 刘汉钦, *化学物理学报*, **1999**, *12* (4), 159-164
- d) 郑康成, 黄加多, 沈勇, 张水营, *无机化学学报*, **1999**, *15* (1) 74-77
10. a) 郑康成, 饶火瑜, 何峰等, *物理化学学报*, **1998**, *14* (4) 299-304
- b) 姬广富, 肖鹤鸣, 董海山等, *化学学报*, **2001**, *59* (1) 39-47
11. a) Brever, C.T.; Sinn, E. *Inorg. Chem. Acta.* **1984**, *87*, L41
- b) 巴索洛, F.; 皮而逊, R.G. 著, *无机反应机理* 陈荣悌译, 科学出版社, 1987
12. a) 蒋华良, 朱维良, 谭小健等, *化学学报*, **1999**, *57*, 860-868.
- b) 朱维良, 蒋华良, 谭小健等, *化学学报*, **1999**, *57*, 852-859
13. Mulliken R.S., *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*: 1833-1840
14. a) 丁跃平, *贵州师范大学学报*, **1997**, *15* (2) 57-60
- b) 刘小兰, 程庆彦, 周卫红, et al, *化学学报*, **2001**, *59* (7) 1045-405

博士期间发表或待发表的文章目录

1. Synthesis, Characterization and CD Spectra Studies of Chiral Calixsalen Complexes.
ZHANG, Yu-Ling ; GAO, Feng; RUAN, Wen-Juan; ZHU, Zhi-Ang*; CHEN, Yun-Ti
Chin. J. Chem, 2001, Vol..19, No. 12, 1296-1031
2. 金属络合物催化剂在不对称氮杂环丙烷反应中研究进展,
张玉玲, 阮文娟, 刘钦宜, 朱志昂*, 陈荣梯. 应用化学, 2002, 19(3), 205-211
3. 新型双核席夫碱配合物的合成及谱学性质, 张玉玲, 阮文娟, 胡国航, 朱志昂*,
无机化学学报, 2002, 18(), (已校清样)
4. 手性 Salen 金属配合物水解拆分环氧氯丙烷的反应动力学, 刘涛, 阮文娟, 张玉玲, 朱志昂*,
陈荣梯. 催化学报, 2001, 22 (5), 497-500
5. Synthesis and crystal structure of the copper(II) complex with N, N'-cyclohexanebis(3-formyl-5-tert-butyl-salicylaladimine), LIU, Tao; RUAN Wen-Juan; ZHANG, Yu-Ling; ZHU, Zhi-Ang*;
CHEN, Yun-Ti. Chin. J. Stru. Chem.. 2001, 20(3), 199-202
6. 手性 SalenZn 对咪唑类、吡啶类小分子的分子识别及理论研究,
张玉玲, 阮文娟, 朱志昂* (高等学校化学学报) (待发)
7. Synthesis, Crystal Structure and Characterization of optically active [Co(III)-Salen(L)₂]ClO₄,
where L=Im.2-Melm, Melm. Zhang Yu-Ling, Ruan Wen-Juan, Zhu Zhi-Ang*
Polyhedron (submitted)
8. Molecular Recognition and theoretic study of zinc Salen Complex with Amino Acid esters
Zhang Yu-Ling, Ruan Wen-Juan, Zhu Zhi-Ang* (Chin. J. Chem)

致 谢

本论文是在朱志昂教授的悉心指导下完成的，先生的高尚的人格，严谨的治学态度和忘我的敬业精神给我留下了深刻的印象，令我终身受益，三年来，学业上先生对我的谆谆教诲和培养，生活上给予无微不至的关怀，值此论文完成之际，向先生表示我最衷心的感谢！！

在论文进行过程中，得到了阮文娟老师和李瑛师姐的亲切关怀和无私帮助，论文的完成是与她们的鼓励和大力支持分不开的。在此向她们表示我诚挚的谢意！！

在南开学习的三年中，得到了物化组的各位老师和同学给予了诸多帮助，在此向他们表示感谢。

三年的时光，漫长又短暂，感谢同室的各位师兄弟、师姐妹的给予我的帮助和关心，是他们给我带来了工作内外的许多欢乐，他们是赵小菁、胡国航、王树军、高峰、朱必学、韩华、张炎等。还有我的同学郭亚梅、李照明给了大力的帮助和关照，在此一并表示我的感谢。

另外，感谢几位远在异国和他乡的几位挚友，多年来对我的关心和鼎力支持，虽然不在身边，但在我遇到困难和挫折的时候，是她们的鼓励和问候，使我有信心走过这一段生活，从中感受到了友谊的珍贵！

最后，我要特别感谢我的父母，感谢他们多年来始终如一，对我的生活和学业默默关注和热切的支持，他们是我努力完成学业的最大动力！！

张玉玲

2002年4月 于南开大学

1136