

手性 Salen Fe 与 2-乙基-4-甲基咪唑的分子识别研究

朱必学 阮文娟* 王树军 曹小辉 朱志昂

(南开大学化学系, 天津 300071)

摘要: 合成并表征了 3 个手性主体 **1** (*t*-Bu-Salen Fe^{III})、**2** (unsym-Salen Fe^{III}) 和 **3** (Salen Fe^{III}), 将其用于对客体 **4** (2-乙基-4-甲基咪唑, EMI) 逐级缔合反应的分子识别研究, 首次测定了主体与 EMI 缔合反应逐级缔合常数 K_I 、 K_{II} 和反应过程热力学参数 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$, 详细地考察了主客体体系的圆二色(CD)光谱性质。实验表明: 缔合常数 K_I 和 K_{II} 均按 $K(3) > K(2) > K(1)$ 顺序递减, 缔合反应是一放热、熵减过程, 配位数的变化在 UV-Vis 电子吸收光谱和 CD 光谱上呈现出等吸收点位移, 但没有改变缔合物双偶氮螯环的 Δ 构型。采用分子力学和量子化学相结合的方法, 从理论上对实验结果作出了合理的解释。

关键词: 手性铁(III)配合物; 2-乙基-4-甲基咪唑; 缔合常数; 圆二色光谱; 分子力学

中图分类号: O614.81*1; O642.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0169-07

Study on Molecular Recognition of Chiral Salen Fe With 2-Ethyl-4-Methyl-Imidazole

ZHU Bi-Xue RUAN Wen-Juan* WANG Shu-Jun CAO Xiao-Hui ZHU Zhi-Ang

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: Chiral hosts of **1** (*t*-Bu-Salen Fe^{III}), **2** (unsym-Salen Fe^{III}) and **3** (salen Fe^{III}) complexes were synthesized and characterized. The molecular recognition behavior of chiral hosts towards EMI (2-Ethyl-4-Methyl-imidazole) was studied. The association constants (K_I and K_{II}) and the thermodynamic parameters of host-guest system were measured for the first time, and the circular dichroism spectra properties were discussed in detail. The results show that the association constants (K_I or K_{II}) decrease in the orders of $K(3) > K(2) > K(1)$, and the reaction is an exothermic process with decrease in entropy. The isosbestic point shifts towards short wave-length direction in the electronic absorption spectra and CD spectra, and does not cause inversions of the conformation of the chelated ring of host-guest molecular system with coordination number increase. In addition, the results were explained by means of molecular mechanics and quantum chemistry computation.

Key words: chiral iron(III) complex; 2-ethyl-4-methyl-imidazole; association constant; circular dichroism spectra; molecular mechanics

0 引言

分子识别是当今化学研究领域的前沿课题之一。随着 Salen 金属配合物在不对称催化反应研究的不断深入, 人们发现了一个不容忽视的问题——手性 Salen 配合物与小分子的配位作用, 不仅能增强催化活性, 而且能使反应的对映选择性大为提

高^[1-3]。可见研究 Salen 配合物与小分子配位作用机制对深入研究 Salen 金属配合物催化反应机理具有重要意义。生物酶中过渡金属键合到肽链上通常是处于一不对称环境中^[4,5], 许多天然酶的活性中心在结构上均表现出了一定的不对称性^[6]。金属铁的配合物广泛地存在于生物体系中, 咪唑及其衍生物是生命体系的重要组成部分, 研究具有不对称结构的

收稿日期: 2004-06-21。收修改稿日期: 2004-10-27。

国家自然科学基金资助项目(No. 20171024, 20271030), 天津市自然科学基金资助项目(No. 023604011)。

*通讯联系人。E-mail: wjruan@nankai.edu.cn

第一作者: 朱必学, 男, 38 岁, 博士; 研究方向: 手性分子识别与不对称催化。

Salen 铁配合物与咪唑衍生物间的缔合行为还具有重要的生物意义^[7]。本文合成了 1 个具有不对称结构的 Salen Fe^{III} 化合物, 以及 2 个具有对称结构的 Salen Fe^{III} 的化合物, 将其分别用于与咪唑衍生物 2-乙基-4-甲基咪唑(EMI)进行缔合作用, 从光谱学和理论化学角度, 研究了手性金属化合物与 EMI 客体分子识别行为。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-265FW 紫外可见分光光度计; Perkin-Elmer 240 元素分析仪; JASCO-715 型圆二色光谱仪。实验所用试剂为分析纯试剂, 按文献^[8]方法纯化。手

性主体 *t*-Bu-Salen Fe^{III}(**1**) 和 Salen Fe^{III}(**3**) 按文献^[9]方法合成, 产品通过元素分析和紫外光谱鉴定。主体 **1** 的元素分析结果按 C₃₆H₅₂N₂O₂Fe^{III}Cl 的计算值(%): C 67.99, H 8.19, N 4.41; 实验值(%): C 67.91, H 8.21, N 4.39。3 的元素分析结果按 C₂₀H₂₀O₂N₂FeCl 的计算值(%): C 58.32, H 4.86, N 6.80; 实验值(%): C 58.28, H 4.89, N 6.84。手性主体 unsym-Salen Fe^{III}(**2**) 按本文方法合成。客体 **4**(EMI) 为进口试剂。

理论计算采用 Tripos 公司的 SYBYL6.91 软件, Tripos 力场, 全部计算在 SGI Indigo II 工作站上完成。量子化学采用 B3LYP/6-31G 基组 Gaussian98 软件在 P4 计算机上完成。

3 个手性识别主体及客体的结构见图 1、图 2。

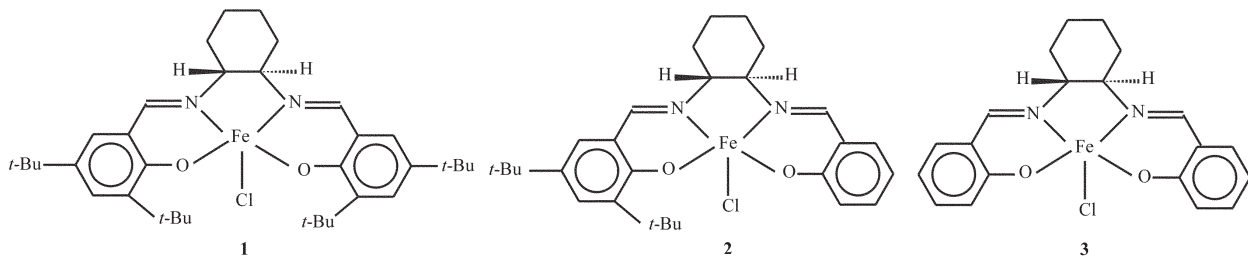


图 1 主体的结构

Fig.1 Structure of host complexes

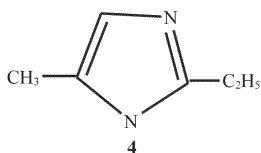


图 2 客体结构

Fig.2 Structure of guest compound

1.2 手性主体配合物 **2** 的合成(Scheme 1)

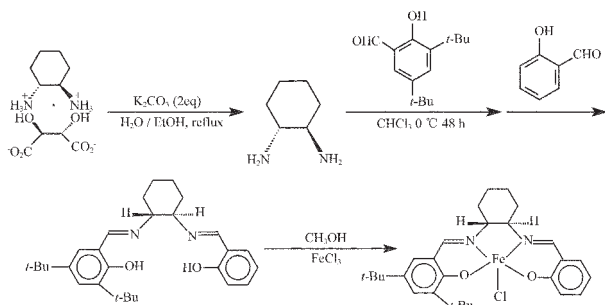
在 50 mL 圆底烧瓶中加入 1.8 g (1*R*,2*R*) 环己二胺酒石酸盐, 1.8 g 无水碳酸钾, 15 mL 水, 6 mL 乙醇, 加热回流 2 h, 用 CHCl₃ 萃取释放出来的环己二胺(每次用 5 mL CHCl₃, 共萃取 5 次)。合并萃取液,

无水硫酸钠干燥, 过滤得环己二胺 CHCl₃ 溶液, 在 0 °C 时向上述溶液中缓慢滴加 1.5 g 3,5-二叔丁基水杨醛的 CHCl₃ 溶液, 反应 48 h (用 TLC 监测反应基本完成), 再加入水杨醛 0.83 g, 室温下反应 8~10 h, 旋去溶剂。用硅胶柱提纯(*V*_{CHCl₃}:*V*_{石油醚}=1:2)得黄色固体产品(配体)1.12 g, 产率: 38%。

称上述配体 6.2 mmol 溶于 60 mL 甲醇中, 加入 1.1 g (6.76 mmol) FeCl₃。室温搅拌 3 h, 旋去溶剂得暗紫色固体。用正己烷重结晶, 得深紫色固体。产率: 38%。元素分析结果: 按 C₂₈H₃₆O₂N₂Fe^{III}Cl 的计算值(%): C 64.18, H 6.88, N 5.35; 实验值(%): C 64.15, H 6.82, N 5.28。

1.3 识别体系的平衡吸收光谱

以 CHCl₃ 为溶剂, 配置了一系列含有一定浓度 (1.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹) 的手性主体 (**1**) 和不同浓度客体 EMI (约为主体配合物浓度的 20~210 倍) 的混合溶液, 放置 15 h 以上反应达平衡。在一定温度下测量平衡体系的电子吸收光谱, 典型的主客体缔合体系平衡吸收光谱见图 3。



Scheme 1

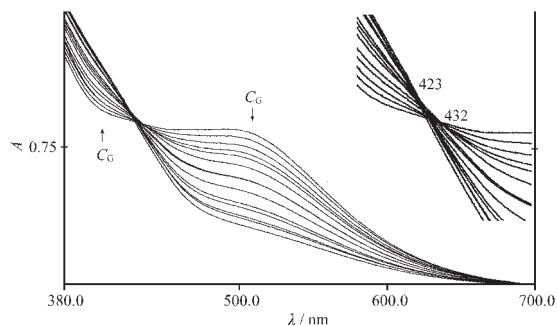


图3 主体1与EMI缔合平衡体系的电子吸收光谱

Fig.3 Electronic absorption spectra of host 1 with EMI

1.4 缔合体系的平衡圆二色(CD)光谱

按 1.3 完全相同的方法分别配置 3 个手性主体与 EMI 的缔合体系,在 25 °C 时记录各平衡体系的 CD 光谱。

2 结果与讨论

2.1 缔合体系的 UV-Vis 电子吸收光谱

从图 3 中可以看出随着客体 EMI 浓度增加,平衡等吸光点由 432 nm 蓝移到 423 nm,反映出主客体间在客体浓度较低时配位情形与客体浓度较高时不同。

2.2 配位数及平衡常数的测定

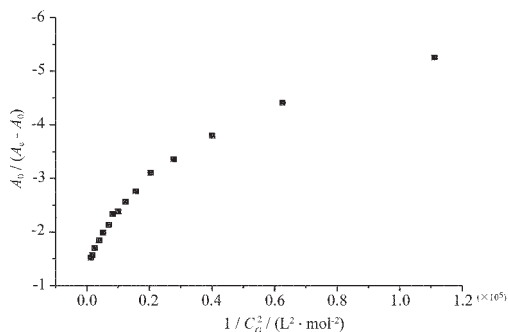
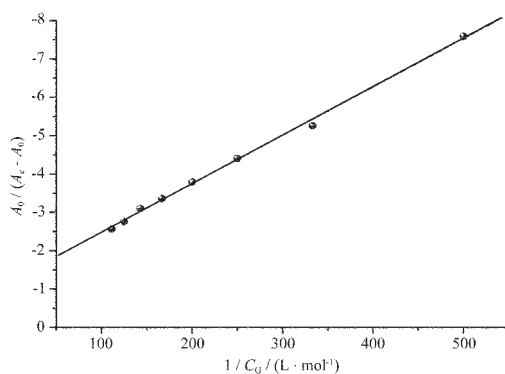
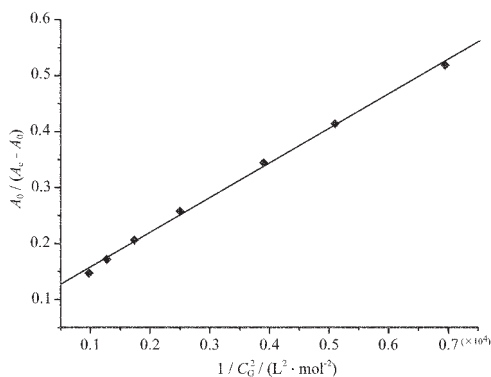
由于反应体系存在动态平衡,测定体系完全反应时的吸光度(A_{∞})往往存在一定困难,加上考察的主客体缔合反应,在一配位反应尚未达到客体浓度大过量时,二配位反应就已建立,使得一配位的 A_{∞} 不能准确测定。为此,采用一个不依赖于 A_{∞} 的办法(如下式)来求缔合反应的配位数及平衡常数^[10]。

$$A_0/(A_e - A_0) = E/(K_n \cdot C_G^n) + E$$

式中 $E = \varepsilon_1/(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$, 在一定的测定波长下为一常数; A_0 为主体的吸光度; A_e 和 C_G 分别为各组平衡液的吸光度和客体初始浓度。

以手性主体 1 与 EMI 缔合反应为例,将主体在波长为 500 nm 处的吸光度 A_0 , 各组平衡液吸光度 A_e , 相应的客体初始浓度 C_G , 代入上式中,用尝试法求缔合反应的配位数及平衡常数。若将整个浓度范围内(图 3 中等吸收交于 432 nm 处和交于 423 nm 处的各组分)所测得的值均按 $n=2$ 进行尝试,即以 $A_0/(A_e - A_0)$ 对 $1/C_G^2$ 作图得图 4,整个数据点呈曲线分布,显然在所测的整个浓度范围内主客体间的配位数并不是都表现为 2。若将图 3 中在 432 nm 处有等吸光点的平衡各组分按 $n=1$ 尝试(即以 $A_0/(A_e - A_0)$

对 $1/C_G$ 作图),在 423 nm 处有等吸光点的平衡各组分按 $n=2$ 尝试(即以 $A_0/(A_e - A_0)$ 对 $1/C_G^2$ 作图),分别得到图 5 和图 6,线性相关系数 r 分别为 0.997 和 0.998。结果表明,在客体浓度较低时,主客体间是按 1:1 进行缔合作用的;在客体浓度较高时,主客体间则按 1:2 进行缔合。从图 5 直线截距 E 和斜率 E/K_1 ,即求得第一级缔合常数 K_1 。同理,从图 6 求得 β

图4 主体1与EMI缔合反应的 $A_0/(A_e - A_0) \sim 1/C_G^2$ 关系曲线Fig.4 Plot of $A_0/(A_e - A_0)$ vs $1/C_G^2$ of 1 with EMI at 15 °C图5 主体1与EMI缔合反应中 $A_0/(A_e - A_0) \sim 1/C_G$ 的关系曲线Fig.5 Plot of $A_0/(A_e - A_0)$ vs $1/C_G$ of 1 with EMI at 15 °C图6 主体1与EMI缔合反应中 $A_0/(A_e - A_0) \sim 1/C_G^2$ 的关系曲线Fig.6 Plot of $A_0/(A_e - A_0)$ vs $1/C_G^2$ of 1 with EMI at 15 °C

(对应于 2 配位时总包反应的缔合常数), 第二级缔合常数 $K_{II} = \beta / K_I$ 。主体 **2** 和 **3** 与 EMI 配位数 n 及逐级缔合常数 K 按上述类似的方法求得(表 1 和表 2)。

表 1 不同主体与 EMI 配位数及相关系数 r

Table 1 Coordination numbers of host-guest association reactions at 15 °C

Host	n	C_G / C_H^*	r
3	1	20~55	0.999
	2	65~120	0.998
2	1	20~70	0.999
	2	85~150	0.997
1	1	20~95	0.998
	2	110~210	0.997

* C_G and C_H represent guest and host concentration, respectively.

表 2 主体与 EMI 在不同温度下识别反应的逐级缔合常数

Table 2 Association constants K_I and K_{II} of host-guest system in different temperature

Host	K_n	$K / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L})$			
		15 °C	20 °C	25 °C	30 °C
3	K_I	4.47×10^2	3.37×10^2	2.42×10^2	1.87×10^2
	K_{II}	2.99×10^2	2.42×10^2	1.96×10^2	1.66×10^2
2	K_I	1.56×10^2	1.32×10^2	1.12×10^2	9.85×10^1
	K_{II}	1.92×10^2	1.66×10^2	1.39×10^2	1.16×10^2
1	K_I	1.05×10^2	9.09×10^1	8.06×10^1	7.30×10^1
	K_{II}	1.13×10^2	9.4×10^1	8.15×10^1	6.87×10^1

由表 1 可知, 3 个主体与 EMI 的缔合反应均表现为在客体处于低浓度时是一配位, 高浓度时表现为二配位, 这是因为主体 Salen Fe^{III} 的中心离子铁并非在配位的氮氧原子组成的基平面内, 而是偏离出平面并倾向一侧, 因此主客体缔合时, 对 Im、NMIIm、2-MIIm 等空间位阻相对较小的客体分子, 几乎只形成二配位产物, 对于克霉唑(GMZ)那样空间位阻较大的分子, 尽管其配位氮原子具有很强的亲核性, 但它与主体只形成一配位产物^[1]。EMI 具有比 Im、NMIIm、2-MIIm 更大的空间位阻, 其中氮原子具有较强的亲核性, 使得主客体缔合时, 在一配位和二配位间有一相对稳定的浓度间隙, 因而为分级缔合常数的测定提供了契机。

表 2 的数据表明, 不同主体与 EMI 缔合反应, 无论是第一级还是第二级缔合常数, 它们的值均按 $K(\mathbf{3}) > K(\mathbf{2}) > K(\mathbf{1})$ 顺序递减, 即随着主体空间体积增加, 主客体缔合时的排斥能加大, 缔合常数依次减小。

2.3 温度对缔合平衡常数的影响

表 2 说明, 温度对各主客体缔合反应的 K_I 和 K_{II} 影响表现出同样的规律, 即随着温度的升高, 缔合常数均下降。根据 Van't Hoff 方程:

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}$$

以不同温度下缔合常数的对数($\ln K^\ominus$)对反应温度倒数($1/T$)作线性回归得图 7a(第 I 级反应)和 7b(第 II 级反应), 线性相关系数均在 0.99 以上, 得到各级反应的熵变和焓变, 吉布斯自由能由 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 求得(表 3)。

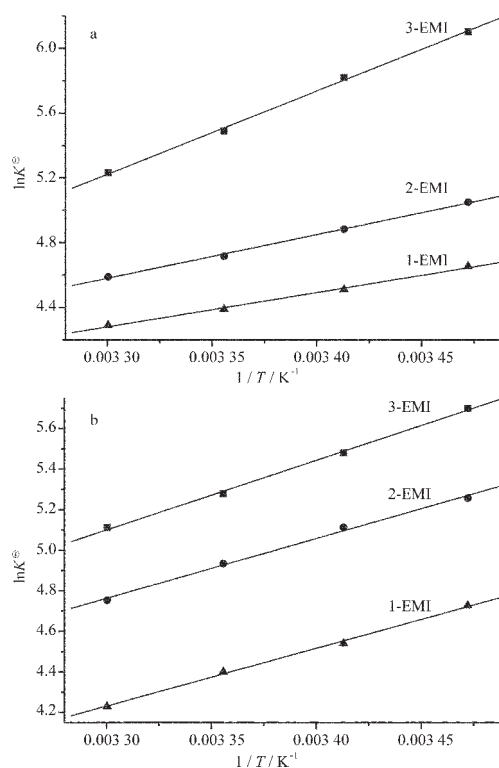


图 7 主客体体系的 $\ln K^\ominus$ 对 $1/T$ 的关系曲线

Fig.7 Plot of $\ln K^\ominus$ vs $1/T$ of host-guest

表 3 主客体第一级和第二级缔合反应的热力学参数

Table 3 Thermodynamics data of host-guest association reactions

Host		$-\Delta_r H_m^\ominus$	$-\Delta_r S_m^\ominus$	$-\Delta_r G_m^\ominus$
		/ (kJ·mol ⁻¹)	/ (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	/ (kJ·mol ⁻¹)
3	I	42.77	97.71	13.65
	II	28.55	51.81	13.11
2	I	22.43	35.95	11.72
	II	24.50	41.26	12.21
1	I	17.61	22.51	10.89
	II	23.67	42.93	10.88

表3数据表明,无论是第一级或第二级缔合反应均为一放热、熵减过程,整个反应过程是由焓驱动的。

2.4 圆二色(CD)光谱

2.4.1 手性主体的圆二色(CD)光谱

圆二色光谱是研究有机立体结构的常用方法之一,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^[12]。对照各主体的紫外-可见光谱(图8)和相应的 CD 光谱(图9),可见3个主体的 UV-Vis 电子吸收光谱很相似。在 480~516 nm 区域的电子吸收归属于金属与配体间的荷移跃迁,在 315~330 nm 区域的吸收由配合物中双偶氮的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所致,高能区 280 nm 以下的吸收由苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生,中心金属 Fe^{3+} 的电子组态为 d^5 ,其 $d-d$ 跃迁能力较弱,加上测定的配合物浓度较低,因此没有观察到 $d-d$ 跃迁吸收带。主体1在 516 nm 处的电子吸收在 CD 光谱上裂分为 550 nm(+,s)和 458 nm(-,w)两处的正负 Cotton 效应,329 nm 处的电子吸收裂分为 320(+,s),362(-,s)两处的正负 Cotton 效应。主体2在 501 nm 的电子吸收在 CD 光谱上裂分为 500 nm(+,w)和 438 nm(-,w)两处的正负 Cotton 效应,327 nm 处的电子吸收裂分为 315 nm(+,w)和 353 nm(-,s)两处的正负 Cotton 效应。主体3在 482 nm 处的电子吸收在 CD 谱上裂分为 500 nm(+,w)和 430 nm(-,w)两处的正负 Cotton 效应;315 nm 处的电子吸收在 CD 谱上裂分为 351 nm(-,s)和 311 nm(+,w)两处的正负 Cotton 效应。各手性主体在高能区 280 nm 以下由苯环 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的电子吸收裂分为 280~290 nm (-,s)区域的负 Cotton 效应,相应的正 Cotton 效应均没有呈现。对应于各手性配合物中心螯环双偶氮甲基 $\pi-$

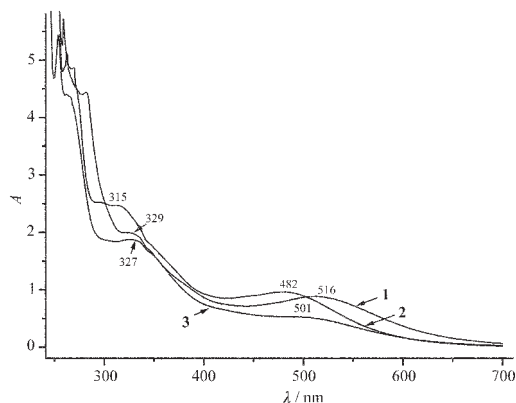


图8 手性主体的 UV-Vis 电子吸收光谱

Fig.8 Electronic absorption spectra of hosts

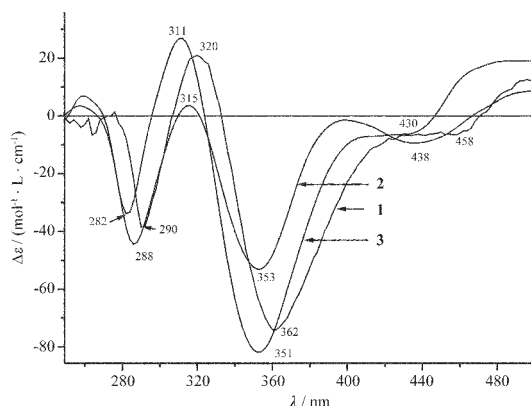


图9 手性主体的 CD 光谱

Fig.9 CD spectra of hosts

π^* 跃迁激发耦合的电子吸收在 CD 光谱上均裂分为一正一负的 Cotton 效应。研究已经指出^[13,14],Salen 配合物中心螯环构型与双偶氮 $\pi-\pi^*$ 跃迁激发耦合的电子吸收在 CD 光谱上裂分性质密切相关,根据 Salen 类配合物 CD 光谱产生 Cotton 效应的裂分性质,得知上述各手性主体配合物中心螯环均为 Δ 构型。

2.4.2 缔合体系的圆二色(CD)光谱

手性大分子和非手性的小分子所形成的缔合物,在小分子光谱吸收区域内是光学活性的,圆二色光谱研究可以获得缔合反应的一些构型及历程信息^[15]。

在所研究的缔合体系中,客体 EMI 浓度为主体浓度的 20~210 倍时,平衡体系的 CD 光谱如图 10,与手性主体的 CD 光谱(图9)比较,发现缔合体系的 CD 光谱裂分性质与手性主体类似。图 11 和图 12

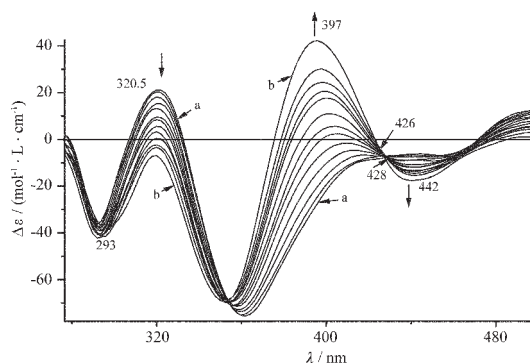


图10 手性主体1与不同浓度的客体 EMI 缔合平衡时的 CD 光谱

Fig.10 CD spectra of 1 with different concentration of EMI

a: $C_G/C_H=20$, b: $C_G/C_H=210$

分别为缔合体系配位数 $n=1$ 和 $n=2$ 两种情形的 CD 光谱图。

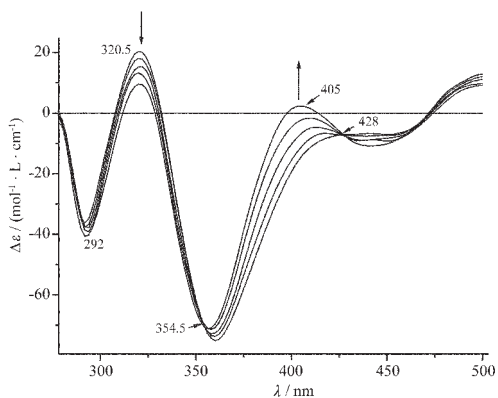


图 11 1-EMI 主客体系 $n=1$ 时的 CD 光谱

Fig.11 CD spectra of 1-EMI system in $n=1$

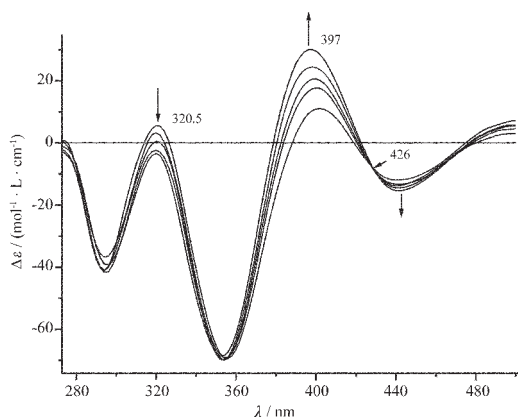


图 12 1-EMI 主客体系 $n=2$ 时的 CD 光谱

Fig.12 CD spectra of 1-EMI system in $n=2$

值得注意的是配位数的变化在 CD 光谱上也表现出等吸收点位移的特征性变化,当主客体配位比为 1:1 时,体系在 428 nm 和 354.5 nm 两处均呈清晰的等吸收,主客体的配位比变成 1:2 时,体系在 428 nm 处的等吸收位移至 426 nm 处,在 354.5 nm 处的等吸收消失。在配位数从 1 变化到 2 的过程中,没有出现 CD 光谱倒转的情形,缔合物中心螯环仍为 Δ 构型,即配位数的变化没有引起主客体缔合物中心螯环构型的变化,这进一步体现了由手性环已二胺所形成的配合物结构确具有牢固的刚性。

3 分子力学及量子化学研究

首先利用 SYBYL6.91 程序包中的 sketch 程序构建手性主体的三维结构,再经分子力学(Tripos 力场)优化,能量收敛级数为 $4.104 \times 10^{-2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,得到一低能稳定构象。以此为初始构象,采用模拟退火方

法搜索出主体最低能量构象(图 13)。接着以主体的最低能量构象直接构建其与 2 个客体分子 EMI 形成缔合物分子的初始结构。同样采用模拟退火方法进一步搜索缔合物分子的低能稳定构象。结果表明,2 个客体分子位于主体 Salen 配合物平面同一侧的构象能比分别位于 Salen 配合物平面的两侧所具有的能量要低,图 14 的构象为缔合物的低能稳定构象。退火参数为:在 2000 K 平衡 1000 fs,逐渐降温至 0 K,模拟退火时间为 1500 fs,每隔 50 fs 取 1 次样。循环次数 50 轮。

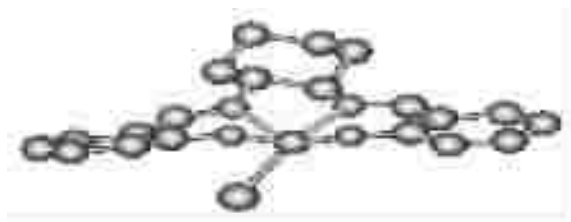


图 13 主体 Salen Fe^{III} 具有的最低能量构象

Fig.13 Conformation with minimal energy of host Salen Fe^{III}

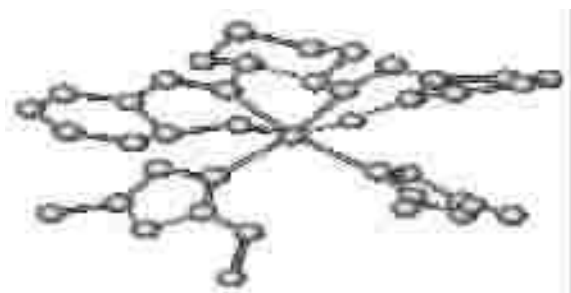


图 14 Salen Fe^{III} -EMI 缔合物的最低能量构象

Fig.14 Conformation with minimal energy of Salen Fe^{III} -EMI

量子化学计算以构象分析得到的最低能量构象为基础,采用 Gaussian 98 软件中的 B3LYP/6-31G 基组在 P4 计算机上进行。得到了主体及主客体系的能量 $E(\text{Gaussian})$ 、最低空轨道能量与最高占有轨道能量的差 $\Delta E(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$,以及主客体配位原子 Fe-N 间的键长等数据(表 4)。

对于具有相似结构的分子,最高占据轨道能量绝对值愈大则分子愈稳定^[16]。表 4 表明不同主体的 E_{HOMO} 绝对值依 $E(3) > E(2) > E(1)$ 秩序递减,表明随着主体分子体积增加,分子空间位阻效应加大,分子的稳定性降低。主体分子前线轨道能量差 ΔE ,依 $\Delta E(3) > \Delta E(2) > \Delta E(1)$ 的顺序递减,即随着主体分子中苯环上取代基($-\text{CH}_3$)数目的增加, ΔE 渐渐减小,分子中电子在 HOMO 轨道与 LUMO 轨道间的跃迁能降低,在电子吸收光谱上,最大吸收波长应依次红移,这与实验中所观察到的现象是一致的。

表 4 利用 6-31G 基组得到的部分量子化学计算结果
Table 4 Part results of quantum chemical calculation by 6-31G

Host	3	2	1
$E(\text{Guassion}) / \text{a.u.}$	-2 757.384 233 84	-3 071.822 036 23	-3 386.219 868 25
$E_{\text{HOMO}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-898.078 53	-856.884 44	-831.364 58
$E_{\text{LUMO}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-808.864 04	-769.639 07	-748.372 52
$\Delta E_{\text{L-H}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	89.214 49	87.245 37	82.992 06
Complex	3-EMI	2-EMI	1-EMI
$E(\text{Guassion}) / \text{a.u.}$	-3 272.053 145 40	-3 272.074 721 48	-3 272.096 298 36
$E_{\text{HOMO}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-387.313 76	-387.024 96	-386.709 89
$E_{\text{LUMO}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	300.829 79	300.751 03	300.593 49
$\Delta E_{\text{L-H}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	688.143 55	687.775 99	687.303 38
Fe-N ₁ / nm	0.205 62	0.206 54	0.208 3
Fe-N ₂ / nm	0.206 81	0.207 76	0.208 7

主体与客体形成配合物后, 缔合体系的 E_{HOMO} 的绝对值顺序为: $E(3\text{-EMI}) > E(2\text{-EMI}) > E(1\text{-EMI})$, 与实验测得的各主客体系的缔合常数顺序一致。另外, 主客体形成缔合物以后, 缔合物分子的 ΔE 比相应的主体大, 表明缔合物的电子吸收比相应的主体吸收应该发生蓝移, 这与实验事实是吻合的。

从搜索得到的主体低能构象图 13 发现, 主体中金属铁离子是处在偏离 Salen 平面的位置并倾向一侧, 两个客体 EMI 分子是分步地从铁离子空间位阻较小的一侧与铁离子缔合的, 因此形成图 14 的低能构象, 这种缔合方式显然不会影响 Salen 配合物中心螯环的构型, 只能在一定程度上改变螯环中双偶氮之间扭曲的程度, 这进一步解释了缔合物 CD 光谱体现出来的构型性质。另外, 主客体参与配位的铁原子和氮原子间键长数据也表明, 随着主体体积增加, 它所形成的缔合物分子中 Fe-N 键的键长逐渐增加, 这是由于主体空间位阻增加, 使主客体间的排斥能增大, 导致缔合物分子中 Fe-N 键逐渐变得松弛, 形成的缔合物稳定性因此减弱, 这与实验所测得的主客体缔合常数顺序是一致的。

参考文献:

- [1] Martinez L E, Leighton J L, Carsten D H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*(21):5897~5898
- [2] Chipperfield J R, Clayton J, Khan S A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**:1087~1094
- [3] Jacobsen E N, Kakiuchi F, Konsler R G, et al. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*:773~776
- [4] Co M S, Hodgson K O, Eccles T K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*:984~986
- [5] Atkins R, Brewer G, Kokot E, et al. *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*:127~134
- [6] DU Xiang-Dong(杜向东), YU Xiu-Da(俞贤达). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem J Chinese Univ.)*, **1997**, *18*(4):567~570
- [7] (a)YUAN Rui-Juan(袁瑞娟), RUAN Wen-Juan(阮文娟), ZHU Bi-Xue(朱必学), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Journal of Inorganic Chemistry)*, **2004**, *20*(4):444~450
(b)GAO Feng(高峰), RUAN Wen-Juan(阮文娟), LI Xiao-Li(李晓丽), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Journal of Inorganic Chemistry)*, **2004**, *20*(3):307~312
- [8] Peilin D D, Armag W L F, Peilin D R, Translated by SHI Yu(时雨). *Purification of Laboratory Chemicals 2nd Ed.* (实验室化学药品的提纯方法(第二版)). Beijing: Chemical Industry Press, **1987**.
- [9] Leung W H, Chan E Y Y, Chow E K F, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, *7*:1229~1236.
- [10]ZHU Bi-Xue(朱必学). *Thesis for the Doctorate of Nankai University*(南开大学博士论文). **2004**.
- [11]RUAN Wen-Juan(阮文娟), LIU Tao(刘涛), LI Ying(李瑛), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2003**, *61*(7):1000~1005
- [12]YOU Tian-Ba(尤田耙). *The Modern Research Method of Chiral Compound*(手性化合物的现代研究方法). Hefei: University of Science & Technology of China Press, **1993**, 229
- [13]Wning R S, Urbach F L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*:5977~5983
- [14]Smith H E, Neergaard J R, Burrows E P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*:2908~2916
- [15]JIN Dou-Man(金斗满), ZHU Wen-Xing(朱文祥). *The Research Method of the Coordination Chemistry*(配位化学研究方法). Beijing: Science Press, **1996**.
- [16]ZHU Bi-Xue(朱必学), RUAN Wen-Juan(阮文娟), GAO Feng(高峰), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2004**, *1*:58~65