

手性 Salen Zn 配合物的合成及对咪唑类、吡啶类客体的分子识别研究

张玉玲 阮文娟* 李 瑛 南 晶 朱志昂*
(南开大学化学系 天津 300071)

摘要 合成并表征了手性 Salen 配体 **1** 及其 Zn 配合物 **2**. 详细讨论了配体及配合物的电子光谱和圆二色光谱性质. 用紫外-可见光谱滴定法测定了主体 **2** 与 4 种咪唑、5 种吡啶客体轴向配位反应的平衡常数, 研究了主体分子 **2** 的分子识别行为. 实验结果表明: 各种客体的缔合常数, 咪唑类按 $K(\text{Im}) > K(2\text{-MeIm}) > K(\text{SMIm}) > K(\text{EMIm})$ 顺序递减; 吡啶类按 $K(\text{Py}) > K(3\text{-Py}) > K(3,5\text{-Py}) > K(2,4\text{-Py}) > K(2,4,6\text{-Py})$ 顺序递减. 测定了识别过程的 ${}_rG_m^\ominus$, ${}_rH_m^\ominus$, ${}_rS_m^\ominus$, 发现该反应是放热、熵减小的过程. 采用分子力学的方法考察了主客体的最低能量构象, 并对该构象进行量子化学计算, 从理论上对实验事实给予较好的解释.

关键词 Salen Zn, 咪唑类配体, 吡啶类配体, 分子识别, 量子化学计算

Synthesis and Molecular Recognition of Chiral Salen Zn with Imidazoles and Pyridines

ZHANG, Yu-Ling RUAN, Wen-Juan* LI, Ying NAN, Jing ZHU, Zhi-Ang
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract Chiral salen **1** and chiral salen Zn complex **2** were synthesized and characterized. The electronic spectra and circular dichroism spectra properties were discussed. By method of UV-vis spectrophotometer technique, the equilibrium constants of axial coordination reaction were measured between complex **2** and series of imidazoles or pyridines. The molecular recognition of the host **2** was studied. The results show that the equilibrium constants decrease in the orders of $K(\text{Im}) > K(2\text{-MeIm}) > K(\text{SMIm}) > K(\text{EMIm})$ (imidazoles) and $K(\text{Py}) > K(3\text{-Py}) > K(3,5\text{-Py}) > K(2,4\text{-Py}) > K(2,4,6\text{-Py})$ (pyridines). The thermodynamic parameters ${}_rG_m^\ominus$, ${}_rH_m^\ominus$ and ${}_rS_m^\ominus$ of the recognition process were determined. It is found that the reaction is an exothermic process with entropy decreasing. In addition, the conformations with minimal energy of each host-guest molecular system were sought by molecular dynamics method. Quantum chemical calculations were performed on these conformations to explain the experimental data. A model of the recognition mechanism was constructed.

Keywords salen Zn, imidazole, pyridine, molecular recognition, quantum chemical calculation

分子识别是当今化学领域的前沿课题之一, 配合物的分子识别研究是仿生化学、配位化学和生物无机化学领域的重要课题. 手性 Salen 金属配合物作为构建分子识别体系的一类新型的主体骨架, 具有以下几个方面的优势^[1,2]: (1) 许多手性骨架可从工业的手性二胺制备得到; (2) 与客体配位后, 在可见或紫外区域能够检测到; (3) 主体骨架的空间和立体大小可以控制; (4) 通过中心金属的几何构型可以调节识别位点之间的距离. 目前, 对于手性 Salen 配合物的分子识别研

究工作尚未深入, 仅局限于对糖类^[1,2]、核酸类^[3~6]的分子识别研究. 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 金属配合物对含氮小分子的配位作用, 不仅增强了催化反应的活性, 而且提高了一个有利于反应进行的空间效应, 例如, 在 Salen Mn 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衍生物, 与金属离子形成轴配物, 能够提高对映

* E-mail: wjruan@nankai.edu.cn

Received June 17, 2002; revised September 3, 2002; accepted October 9, 2002.

国家自然科学基金(No. 20171024)及教育部留学回国人员科研基金资助项目.

体选择性^[7]. 其它可作为轴向配体的试剂如季胺盐^[8]、叔胺^[9]等的加入,均可提高反应的对映体选择性及催化效率. 因此研究 Salen 金属配合物的轴向配位反应是十分有意义的. 本文从分子识别的角度研究了未见报道的手性 Salen Zn 主体与咪唑类、吡啶类小分子的轴向配位反应,并采用分子力学和量子化学相结合的方法从理论上对这一识别行为给予解释.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Backman DU-8B 紫外-可见分光光度计;Perkin-Elmer 240 元素分析仪;Mercury Vx300 核磁共振仪(300 MHz, TMS, CHCl₃);FT-IR (KBr 压片, cm⁻¹), Bio-Rad 傅立叶红外光谱仪(4000~400 cm⁻¹);JASCO-715 型圆二色光谱仪(CHCl₃). 实验所用试剂为分析纯,按文献[10]方法纯化,配体均为进口试剂. 配体的名称及简称:咪唑(Im), 2-甲基咪唑(2-MeIm), 2-巯基-4-甲基咪唑(SMIm), 2-乙基-4-甲基咪唑(EMIm), 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).

理论计算采用 Tripos 公司的 SYBYL6.3 软件,采用 Tripos 力场,全部计算在 SGI IndigoII 工作站上完成,量子化学采用 3-21 G 基组 Gaussian94 软件在 PIII450 计算机上完成.

1.2 手性 Salen 配体 1 [(R,R)-N,N-Bis(salicylidene)-1,2-cyclohexane-diamine] 的合成

Salen 配体 1 参考文献[11]合成. 将用 L-(+)-酒石酸拆分环己二胺得到的 (R,R)-1,2-环己二胺酒石酸盐(0.39 g, 1.66 mmol)与 0.5 g K₂CO₃ 溶解于 5 mL 蒸馏水中,再加入 10 mL 乙醇,加热回流 4 h,滴加水杨醛(0.32 mL, 0.33 mmol)的乙醇(10 mL)溶液,得到的浑浊液回流,黄色油状物产生,加入 3 mL 水,冷却到 5℃ 以下并维持 1 h,过滤,得粗产品. 将其溶于二氯甲烷,用水洗两次,分液,干燥,除去溶剂,得到 (R,R) 型手性配体 1 的黄色固体 0.45 g,产率 94%;UV-vis (CHCl₃)_{max} (): 318 (2631), 256 (6578) nm; CD (CHCl₃) (): 353 (-126.9) nm; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : 8.23 (d, 2H, CH=N), 7.21 (d, 2H, ArH), 7.14 (d, 2H, ArH), 6.87 (d, 2H, ArH), 6.75 (d, 2H, ArH), 3.34 (s, Chiral-H), 1.91—1.41 (m, 8H, CH₂), 13.1 (b, OH). Anal. calcd for C₂₀H₂₂O₂N₂: C 74.20, H 6.65, N 8.60; found C 74.53, H 6.83, N 8.70.

1.3 手性 Salen Zn (II) 配合物 2 [(R,R)-N,N-bis(salicylidene)-1,2-cyclohexanediaminato] zinc (II) 的合成

向 Salen 配体 1 (0.322 g, 1 mmol) 中加入 10 mL 甲醇溶液,室温搅拌,滴加醋酸锌(0.22 g, 1 mmol)的甲醇(3 mL)溶液,反应 3 h 后有固体产生,过滤,得黄色固体粉末. 依次用甲醇和水洗,真空干燥,得化合物 2 (结构见图 1) 0.3 g,产率 78%; UV-vis (CHCl₃)_{max} (): 355 (8400), 243 (29000)

nm; CD (CHCl₃) (): 401 (-28.0), 356 (-32.8), 308 (-31.5), 293 (-13.5), 279 (-7.6), 266 (-12.9), 250 (+19.7) nm. FT-IR (KBr) : 1610 (s, C=N); 1537 (s), 1465 (s), 1445 (s, C=C); 2931 (m), 2856 (m, CH₂); 1221 (m, C-OH) cm⁻¹. Anal. calcd for C₂₀H₂₀O₂N₂Zn: C 62.33, H 5.19, N 7.27; found C 61.97, H 5.14, N 7.25.

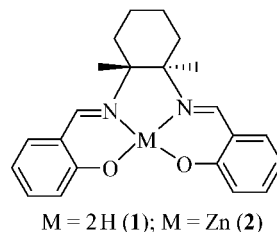


图 1 主体 Salen Zn 结构

Figure 1 Structure of host compound

1.4 测定方法

轴向配位平衡常数采用紫外-可见光谱滴定法. 以三氯甲烷为溶剂, Salen Zn 的浓度为 1.2×10^{-4} mol/L, 配体的浓度范围为 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ mol/L, 实验采用 Backman DU-8B 紫外-可见分光光度计,并配有恒温装置,使用 1 cm 石英封闭式样品池进行测量. 配制一系列含同一主体 Salen Zn 的浓度,不同配体浓度的混合溶液. 在波长 355 nm 下检测其平衡吸光度值. 主-客体体系的等吸光点图如图 2 所示.

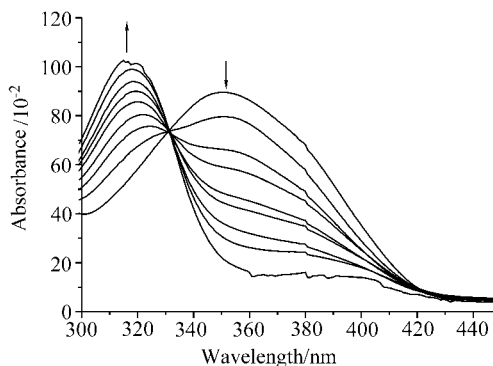


图 2 Salen Zn 与 SMIm 配位反应的等吸光点图

Figure 2 Electronic absorption spectra of a solution of salen Zn in the presence of varying concentration of SMIm

2 结果与讨论

2.1 实验研究

2.1.1 配体及配合物的圆二色 (CD) 光谱

圆二色光谱是研究有机立体结构的常用方法之一,有机分子中的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]. 首先,我们先研究它的紫外-可见光谱,从图 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 318 (= 2600) nm 归属为偶氮甲烷基的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁形成的,而高能区域的 256 (6670) nm 谱带被指认为是苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的. 相应的锌配合物的电子吸收在 355 (9250) 及 243 (34474) nm 处,即电子吸收谱带向长波方向位移^[13]. 这是金属锌配位作用的影响,金属锌与偶氮甲烷基的氮原子配位相连,使得分子的共轭程度增加,从而电子吸收发生红移. 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,因此在电子吸收光谱中没有出现 $d-d$ 跃迁谱带.

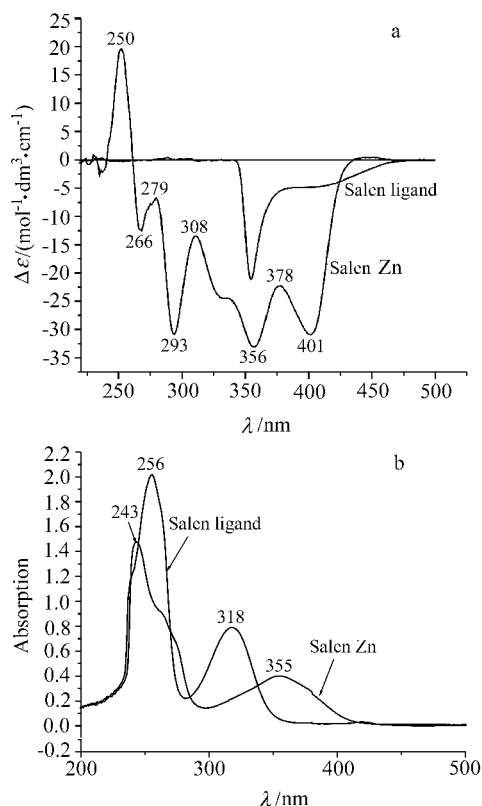


图 3 手性配体和配合物的圆二色光谱(a)和电子吸收光谱(b)图

Figure 3 CD spectra (a) and electoral spectra (b) of the ligand and complex

根据 Salen 类化合物 CD 光谱产生 Cotton 效应的大小以及配体 1 的手性结构是 构型的特点^[14,15],此类化合物偶氮甲烷基发色团在 CD 光谱的长波方向将有一个负的 Cotton 效应,Salen 配体在 354 nm (-) 处有一强的负 Cotton 效应,但从图 3a 中可以看出,配体仅出现了一个 Cotton 效应,也就是相应的电子光谱吸收峰在 CD 光谱裂分并没有出现两个强

度相等符号相反的 Cotton 效应,这种情况归因于两个发色团电子跃迁时能级接近,二者相互作用导致电子耦合激发态的混乱,表现在 CD 光谱上为某一方向的强度增大,而另一方向的强度减小或消失. 对于 构型的锌配合物 2,由于受中心金属锌离子配位作用的影响,Salen 环平面变形扭曲. 另外,由于各发色团电子跃迁时的能级间相互作用,导致谱带之间相互交叠、掩盖,使得 CD 谱上的裂分也变得比较复杂,因此,实际的 CD 光谱偏离了理想情况. 401 (-), 378 (-), 356 (-) nm 三处负的 Cotton 效应,可以归属为偶氮甲烷基的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的. 而苯环发色团的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁导致了 308 (-), 293 (-), 279 (-), 266 (-), 250 (+) nm 多处 Cotton 效应的形成.

2.1.2 配位数及平衡常数的测定

用紫外-可见光谱滴定法测定了主体 Salen Zn 与 4 个咪唑、5 个吡啶配体在三氯甲烷中的轴向配位反应的配位数 n 与平衡常数 K . 测定系列主-客体随配体浓度变化的紫外-可见光谱中最大平衡吸光度值,将每次测得的吸光度值 A_e 和配体的浓度 $c_{L,0}$ 代入下式^[16~18],

$$\ln[(A_0 - A_e)/(A_e - A)] = n \ln c_{L,0} + \ln K^\ominus \quad (1)$$

式中 K^\ominus 为标准平衡常数, $K^\ominus = K/(\text{mol}^{-1} \text{L})^n$. 以 $\ln[(A_0 - A_e)/(A_e - A)]$ 对 $\ln c_{L,0}$ 作线性回归,即可求得配位数 n 及平衡常数 K ,其结果分别列于表 1 和表 2. 此公式仅适用于 $c_{L,0} \gg c_0$,其中 $c_{L,0}$ 为配体的浓度, c_0 为主体的浓度;当 $c_{L,0}$ c_0 ,可以利用 Rose-Drago 方法^[19],其公式为:

$$1/K = (A_e - A_0)/[(A - A_0) - c_0 - c_{L,0} + c_0 c_{L,0}/(A - A_0)] \quad (2)$$

利用 Origin 6.0 的函数功能,以 $1/K$ 对 $(A - A_0)$ 作图,通过搜索 的不同值域范围,就能找到这组曲线的交点,通过计算交点的平均值,得到配合反应的平衡常数 K (图 4). 文中的咪唑、2-甲基咪唑是利用公式(2)测得 K 值,其余的配体均用公式(1)测得 K 值.

从图 2 中可以看出,随着配体浓度的增加,355 nm 处的吸光度逐渐降低,而在 318 nm 处的吸光度逐渐增加,各吸收曲线交于一点,生成物的紫外光谱发生蓝移.

由表 1 可以看出,各个 n 值都接近于 1,可以认为该识别过程为 1:1 配位. 另外从 Rose-Drago 方法图 4 中的交点也可以证明这一点(因为此方法只适用于 1:1 加和反应).

表 1 配位反应体系的配位数及相关系数^a

Table 1 n value of axial coordination reaction at 20

Ligand	Py	3-Py	3,5-Py	2,4-Py	2,4,6-Py	SMIm	EMIm
n	0.99965	1.0245	1.0598	1.1023	1.01027	1.0068	1.1001
r^a	0.9983	0.9989	0.9999	0.9973	0.9956	0.9978	0.9957

^a r is the linear correlation coefficient.

表2 识别体系主-客体之间的缔合常数 K (CHCl_3)

Table 2 Association constants K between complex 2 and imidazoles or pyridines in CHCl_3

Guest	$K/(\text{mol}^{-1} \text{ L})$			
	20	25	30	35
Im	2.22×10^5	1.644×10^5	1.153×10^5	7.688×10^4
2-MeIm	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
EMIm	1.10×10^3	9.25×10^2	7.65×10^2	6.05×10^2
Py	1.12×10^3	9.03×10^2	7.17×10^2	5.76×10^2
3-Py	5.32×10^2	4.38×10^2	3.90×10^2	3.33×10^2
3,5-Py	3.35×10^2	2.65×10^2	2.10×10^2	1.56×10^2
2,4-Py	1.251×10^2	1.00×10^2	0.793×10^2	0.652×10^2
2,4,6-Py	0.926×10^2	0.847×10^2	0.678×10^2	0.629×10^2

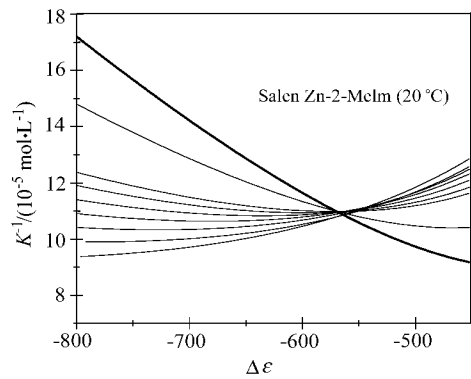


图4 Salen Zn 与 2-MeIm 配位体系中 $1/K \sim \Delta \epsilon$ 的关系曲线

Figure 4 Plot of $1/K$ vs $\Delta \epsilon$ of salen Zn with 2-MeIm in CHCl_3 at 20

主体与咪唑类客体的平衡常数介于 $2 \times 10^5 \sim 6 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ 之间,而主体与吡啶类客体的平衡常数介于 $1.0 \times 10^3 \sim 0.6 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ 之间,吡啶类客体与 Salen Zn 的结合能力明显低于咪唑类客体.这是由于吡啶类客体配位能力比咪唑类弱的缘故.对于同一类客体,从平衡常数的顺序可以看出,客体环上相同位置取代基越大,或是环上取代基越多,空间位阻越大,与主体分子结合的排斥能越大,因而平衡常数越小.所有的客体分子利用 Tripos 力场进行构象优化,利用 Gaussian 94 软件中 3-21 G 基组进行了量化计算.参与配位的氮原子净电荷列于表 3 中.数据表明,客体的配位氮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-SMIm > 2-MeIm > 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,但实验结果显示与平衡常数顺序正相反,这是因为对于识别反应,客体与主体配位能力的大小不仅仅取决于电子效应,空间效应也是它的一个重要因素.从本实验结果可以看出空间效应起主要作用,如表 3 中 2,4-Py 亲核性比 3,5-Py 大,但 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,因此平衡常数后者的大.同理对于咪唑类客体,空间位阻顺序为 EMIm > 2-SMIm > 2-MeIm > Im,平衡常数顺序刚好与此相

反^[18].

表3 客体分子的配位氮原子的 Mulliken 电荷 (e)

Table 3 Mulliken charges on nitrogen of the guests (e)			
Guest	N-Charge	Guest	N-Charge
2,4,6-Py	-0.715917	Im	-0.651551
2,4-Py	-0.683109	2-MeIm	-0.686477
3,5-Py	-0.653009	2-SMIm	-0.69615
3-Py	-0.651143	EMIm	-0.700342
Py	-0.646830		

利用表 2 的数据,根据 Van t Hoff 方程:

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

求出 $r H_m^\ominus$, $r S_m^\ominus$ 及 $r G_m^\ominus$ 列于表 4 中.从轴向配位反应的热力学数据可以看出,分子识别过程的焓变和熵变均为负值,即 $r H_m^\ominus < 0$, $r S_m^\ominus < 0$.表明该类反应是放热反应,反应前后熵减少,说明识别过程能够进行是熵变和焓变共同作用的结果.

表4 识别体系的热力学函数及相关系数

Table 4 Thermodynamics data of coordination reactions				
Guest	$r H_m^\ominus /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$r S_m^\ominus /$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$r G_m^\ominus /$ ($\text{kJ}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	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	-10.892	0.9994

2.2 理论研究

采用系统搜索的方法寻找 Salen Zn 与咪唑类、吡啶类主客体体系的最低能量构象,由上述的实验研究结果可知,该类配位反应的配位数为 1,因此在系统搜索的过程中保持优化过的主客体构象,只旋转配位的 $\text{ZrN}(\text{G})$,即可得到最低能量构象,如图 5 所示.

从旋转角度与能量的关系图(图 6)可以看出,对于咪唑类客体体系在旋转中没有取代基的阻碍,在 $0^\circ \sim 360^\circ$ 范围内均可以旋转,相应的角度均有稳定构象存在,最低能量分别存在于 50° , 230° 附近.对于 2-甲基咪唑体系,由于甲基与主体的空间阻碍作用,最低能量在 $0^\circ \sim 100^\circ$ 之间及 230° 附近,而在 $160^\circ \sim 210^\circ$, $270^\circ \sim 330^\circ$ 范围内存在很大的排斥能,仅仅依靠实验条件下的室温是不能克服基团之间的排斥能的,这部分的构象处于更高能垒状态,其值超过了实验设定的阈值范围将被除去,在图中表现为断线区域.从二者的构象能量与

旋转角度的关系也可以看出,空间位阻对该识别过程平衡的影响比较大.

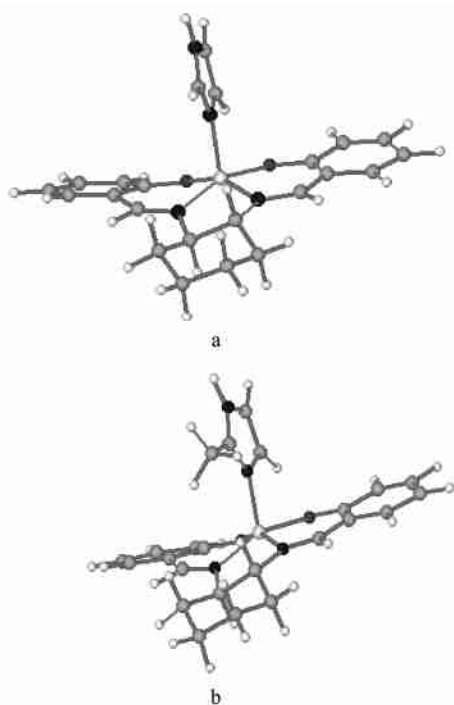


图5 主客体配合物的最低能量构象

Figure 5 Lowest energy conformation of host-guest complexes
a—Salen Zr Im; b—Salen Zr 2-MeIm

利用 Gaussian 94 中的 3-21 G 基组进行了量子化学计算,得到了主-客体体系的 HOMO 轨道能量、键长等数据列于表 5.

主-客体配合物分子稳定性与最高占有轨道(HOMO)的能量 E_H 有密切的关系,最高占有轨道的能量是负值,而所有的最低空轨道(LUMO)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^[20,21].对于咪唑类主客体体系能量绝对值有: $E(\text{Im}) > E(2\text{-MeIm}) > E(\text{SMIm}) > E(\text{EMIm})$;吡啶类主-客体体系能量绝对值有: $E(\text{Py}) > E(3\text{-Py}) > E(3,5\text{-Py}) > E(2,4\text{-Py}) > E(2,4,6\text{-Py})$.与前面实验测得的配位平衡常数顺序一致.

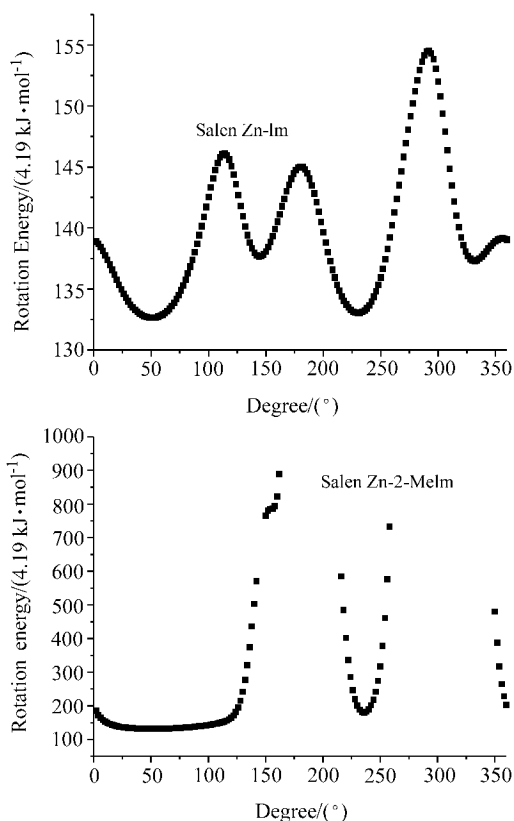


图6 主-客体配合物体系旋转角度与能量的关系(Salen Zr Im 和 Salen Zr 2-MeIm)

Figure 6 Relationship between rotational degree and energy in the systems of salen Zn with Im and 2-MeIm

另外,从 HOMO 与 LUMO 轨道的能量差 $E(L-H)$ 可以看出,主-客体的能量差 E 值较配合前主体的大,说明主-客体配合后,电子在 HOMO 和 LUMO 轨道之间跃迁能量增加,即电子从基态跃迁到激发态的能量增加,从而表现在紫外-可见光谱上为最大吸收波长向短波方向移动.

主体分子中锌原子与客体分子中参与配位的氮原子 N(G) 之间的 Zn—N(G) 键长数据(表 5)表明,咪唑类配合物的顺序为: S-Im < S-2-MeIm < S-SMIm < S-EMIm;吡啶类顺序为: S-Py < S-3-Py < S-3,5-Py < 2,4-Py < 2,4,6-Py. 键长越短,形成

表5 利用 3-21 G 基组计算得到的部分量化计算结果

Table 5 Part of results of quantum chemical calculation by 3-21 G

	$E(\text{HOMO})/(\text{a. u.})$	$E(\text{LUMO})/(\text{a. u.})$	$E/(\text{a. u.})$	Bond length Zn—N(G)/nm
Salen Zr Im	- 0.25373	0.10552	0.35925	0.19584
SalenZr 2-MeIm	- 0.24649	0.10037	0.34686	0.19621
Salen Zr SMIm	- 0.24387	0.10469	0.34856	0.19676
Salen Zr EMIm	- 0.24253	0.10092	0.34345	0.19683
Salen Zr Py	- 0.25019	0.09989	0.35008	0.19584
Salen Zr 3-Py	- 0.24951	0.09657	0.34608	0.19591
Salen Zr 3,5-Py	- 0.24938	0.09980	0.34918	0.19596
Salen Zr 2,4-Py	- 0.24851	0.10044	0.34895	0.19778
Salen Zr 2,4,6-Py	- 0.24619	0.09853	0.34872	0.19955
Salen Zn	- 0.25532	0.34054	0.08522	

的主-客体配合物越稳定,因此从键长结果看其稳定性顺序与实验结果也是一致的.此外,表5中的键长数据接近于相似的晶体结构测得的键长.例如,表5中 Salen Zn-Py 的 Zn—N(G) 键长是 0.1958 nm,而晶体结构的测量值为 0.2108 nm^[22].差异的原因可能是文献中晶体结构化合物的环己二胺部分不是手性的,而是外消旋型的,而且在晶体结构化合物的 3,5 位都有叔丁基取代基,较大的空间位阻使轴向配位键略长.

总之,对于所研究的主-客体体系,理论研究结果与实验结果符合得较好,从理论方面对实验事实进行了较为满意的解释.

References

- Mizuno, T.; Takiuchi, M.; Shinkai, S. *Tetrahedron* **1999**, 55, 9455.
- Mizuno, T.; Yamamoto, M.; Takeuchi, M.; Shinkai, S. *Tetrahedron* **2001**, 56, 6193.
- Vijyalakshmi, R.; Kanthimathi, V.; Subramanian, V. *Biochem. Biophys. Acta* **2000**, 157, 1475.
- Gravert, D. J.; Griffin, J. H. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4837.
- Rotier, S.; Bernier, J. L.; Waring, M. J.; Colson, P.; Houssier, C.; Bailly, C. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2326.
- Mulliez, E.; Fontecave, M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185 ~ 186, 775.
- Martinez, L. E.; Leighton, J. L.; Carsten, D. H.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5897.
- Chipperfield, J. R.; Clayton, J.; Khan, S. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1087.
- Jacobsen, E. N.; Kakiuchi, F.; Konsler, R. G.; Larrow, J. F.; Tokunaga, M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 773.
- Peilin, D. D.; Armag, W. L. F.; Peilin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd ed., Translated by Shi, Y., Chemical Industry Press, Beijing, **1987**, p. 126 (in Chinese).
(佩林 D. D., 阿马里戈 W. L. F., 佩林 D. R. 著, 时雨译, 实验室化学药品的提纯方法, 第二版, 化学工业出版社, 北京, **1987**, p. 126.)
- Larrow, J. F.; Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1939.
- You, T.-B. *The Modern Research Method of Chiral Compound*, University of Science & Technology of China Press, Hefei, **1993**, p. 229 (in Chinese).
(尤田靶, 手性化合物的现代研究方法, 中国科学技术大学出版社, 合肥, **1993**, p. 229.)
- Zhang, Y.-L.; Gao, F.; Ruan, W.-J.; Zhu, Z.-A.; Chen, Y.-T. *Chin. J. Chem.* **2001**, 19(12), 1296.
- Smith, H. E.; Neergaard, J. R.; Burrows, E. P.; Chen, F.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2908.
- Downing, R. S.; Urbach, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 91, 5977.
- Shao, Y.; Zhu, Z.-A.; Ruan, W.-J.; Yang, S.-Y.; Ma, G.; Zhang, Z.-H.; Chen, Y.-T. *Chem. J. Chin. Univ.* **1997**, 18(10), 1571 (in Chinese).
(邵迎, 朱志昂, 阮文娟, 杨绍英, 马刚, 张智慧, 陈荣梯, 高等学校化学学报, **1997**, 18(10), 1571.)
- Wang, C.-Z.; Zhu, Z.-A.; Ruan, W.-J.; Li, Y.; Yan, S.-K.; Chen, Y.-T. *Chem. J. Chin. Univ.* **1999**, 20(10), 1509 (in Chinese).
(王传忠, 朱志昂, 阮文娟, 李瑛, 严诗楷, 陈荣梯, 高等学校化学学报, **1999**, 20(10), 1509.)
- Liu, T.; Ruan, W.-J.; Li, Y.; Jiang, D.-Q.; Zhu, Z.-A.; Chen, Y.-T.; Chen, X.-Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **2001**, 22(10), (Suppl.) 159 (in Chinese).
(刘涛, 阮文娟, 李瑛, 江冬青, 朱志昂, 陈荣梯, 陈新滋, 高等学校化学学报, **2001**, 22(10), (增刊) 159.)
- Rose, N. J.; Drago, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 6138.
- Zheng, K.-C.; Rao, H.-Y.; He, F. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1998**, 14(2), 299 (in Chinese).
(郑康成, 饶火瑜, 何峰, 物理化学学报, **1998**, 14(2), 299.)
- Ji, G.-F.; Xiao, H.-M.; Dong, H.-S. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 59(1), 39 (in Chinese).
(姬广富, 肖鹤鸣, 董海山, 化学学报, **2002**, 59(1), 39.)
- Morris, G. A.; Zhou, H.; Stern, C. L.; Nguyen, S. T. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3222.

(A0206179 LI, L. T.; LING, J.)