

手性不对称 Salen Ni 对咪唑类和二胺类客体的分子识别研究

李晓丽, 段 苒, 章应辉, 阮文娟, 朱志昂
(南开大学化学系, 天津 300071)

摘要 用紫外-可见光谱滴定法研究了新型手性不对称 Salen Ni 主体(**1** 和 **2**)与咪唑类和二胺类客体的分子识别行为. 结果表明, 二胺类客体的缔合常数顺序为 K^{\ominus} (乙二胺) $>$ K^{\ominus} (丙二胺); 咪唑类客体的缔合常数顺序为 K^{\ominus} (Im) $>$ K^{\ominus} (N-MeIm) $>$ K^{\ominus} (2-MeIm) $>$ K^{\ominus} (2-Et-4-MeIm), 除主体 **2** 对 2-乙基-4-甲基咪唑的配位数为 1 外, 其它体系的配位数均为 2. 通过测定识别过程的热力学函数 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 发现, 反应为放热、熵减少过程; 利用圆二色光谱研究了识别过程中的主-客体结合能力的强弱; 用分子力学方法研究了主客体体系的最低能量构象, 并通过量化计算对实验事实做了进一步解释.

关键词 手性不对称 Salen Ni 配合物; 分子识别; 圆二色光谱; 量化计算

中图分类号 O641.24

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)09-1689-06

咪唑是生物体内组氨酸、肌肽、组氨乃至核酸的组分, 可构成一系列具有生理活性^[1]的咪唑类衍生物, 因而咪唑类化合物在医药方面的研究一直备受重视. 在咪唑分子中, 一个氮原子的未成键的 sp^2 轨道上有一对孤对电子, 这决定了咪唑类化合物具有诸如配位络合性, 电子、质子的传递性等优良性能. Salen 化合物是在四齿配体席夫碱基础上发展起来的. 随着对 Salen 类金属配合物的催化作用研究的不断深入, 人们发现了存在于这类配合物中的轴向配位作用. 手性 Salen 金属配合物与小分子的轴向配位作用不仅增强了催化反应活性, 而且产生了一个有利于反应进行的空间效应. 研究结果表明, 在 Salen 金属配合物催化简单烯烃的不对称环氧化反应时, 加入咪唑及其衍生物或其它类似的含氮和氧的小分子, 使其与金属离子形成轴向配合物, 能够提高对映体的选择性^[2,3]. 其它可作为轴向配体的试剂如季铵盐^[4]、叔胺^[5]等的加入, 也都可以提高反应的对映体选择性及催化活性. 由此可见, 研究 Salen 金属配合物的轴向配位的反应是非常有意义的. 我们以前文^[6]合成的手性 Salen Ni 为主体, 咪唑类和二胺类小分子为客体, 用 UV-Vis 光谱滴定法研究了该主客体体系的轴向配位识别过程的热力学规律, 用圆二色光谱定性地说明了不同客体与主体轴向配位结合能力的强弱, 以构象搜索得到主客体体系最低能量构象为基础, 经量子化学计算从理论角度对分子识别的本质做了研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

以前文^[6]采用金属模板法合成和表征的新型手性不对称 Salen Ni 化合物 **1** 和 **2**(结构式如图 1 所示)作为主体. 客体咪唑(Im)、*N*-甲基咪唑(*N*-MeIm)、2-甲基咪唑(2-MeIm)和 2-乙基-4-甲基咪唑(2-Et-4-MeIm)均为分析纯试剂. 溶剂 CHCl_3 为分析纯试剂, 经重新蒸馏后使用.

电子吸收光谱(UV-Vis)使用日立 UV-3000 紫外可见分光光度计, 在 700 ~ 200 nm 范围内测定; 圆二色光谱(CD)采用 JASCO-715 型圆二色光谱仪, 在 700 ~ 250 nm 范围内测定, 溶剂为 CHCl_3 .

1.2 实验过程

1.2.1 溶液的配制 主体浓度为 2×10^{-4} mol/L. 由于同一主体与各种配体的结合能力不同, 客体的

收稿日期: 2005-12-30.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20271030, 20303009)资助.

联系人简介: 阮文娟(1958 年出生), 女, 博士, 教授, 主要从事分子识别及不对称催化研究. E-mail: wjruan@nankai.edu.cn

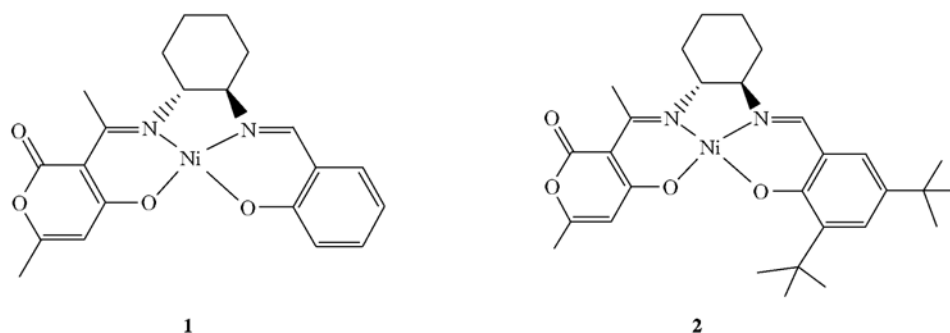


Fig. 1 Structures of hosts 1 and 2

浓度范围为 $1 \times 10^{-3} \sim 0.25$ mol/L, 为主体浓度的几倍到上千倍不等. 配测定每个客体缔合常数所需要的一组溶液, 不同浓度的客体溶液不少于 8 个. 在同一组溶液中主体浓度相同, 而客体浓度不同. 配制好的溶液需要避光放置较长时间, 以使其达到平衡, 一般咪唑类客体需放置 72 h 以上, 二胺类客体需放置 56 h 以上.

1.2.2 紫外-可见光谱滴定方法 利用超级恒温槽将经过充分放置的一组溶液依次恒温于 15, 20, 25 和 30 °C, 在 500 ~ 250 nm 波长范围内扫描各溶液在不同温度下的平衡吸光度, 并读出各溶液在 379 nm 处的平衡吸光度, 得到 A_0 , A_e , A_∞ . 对客体为咪唑类小分子的主客体体系, 根据公式(1)^[7], 通过 $\ln[(A_0 - A_e)/(A_e - A_\infty)]$ 对 $\ln c_{G,0}$ 作图, 便可以求出配位数 n 及缔合常数 $K [K^\ominus = K/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^n]$.

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

对于二胺类客体, 采用小过量公式: 假定配位数是 1, 采用公式(2); 假定配位数是 2, 采用公式(3), 通过 $1/K$ 对 $\Delta\varepsilon(\varepsilon_{\text{HG}} - \varepsilon_{\text{H}})$ (式中: ε_{HG} 为主客体配合物的摩尔吸收系数) 作图, 不能找到交点, 则配位数的假定不成立, 否则反之, 配位数 n 和平衡常数 K 可从交点纵坐标数值获得. 本文主体与二胺类客体的配位数都为 2.

$$1/K = (A_e - A_0)/(\varepsilon_{\text{HG}} - \varepsilon_{\text{H}}) - c_0 - c_{G,0} + c_0 c_{G,0} (\varepsilon_{\text{HG}} - \varepsilon_{\text{H}})/(A_e - A_0) \quad (2)$$

$$1/K = -4[(A_e - A_0)/(\varepsilon_{\text{HG}} - \varepsilon_{\text{H}})]^2 - 4c_0 c_{G,0} - c_{G,0}^2 + 4(c_{G,0} + c_0)(A_e - A_0)/(\varepsilon_{\text{HG}} - \varepsilon_{\text{H}}) + c_0 c_{G,0}^2 (\varepsilon_{\text{HG}} - \varepsilon_{\text{H}})/(A_e - A_0) \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 UV-Vis 光谱

从紫外-可见光谱等吸光点图可以看出, 随着客体浓度的增加, 主体在 390 nm 处的吸光度逐渐减小, 而在 318 nm 处的吸光度逐渐增强, 同时在 343 nm 处形成一清晰的等吸光点. 这些现象反映了随着客体浓度的不断增加, 主体 Salen Ni 逐渐消耗, 主-客体轴向配合物逐渐生成的过程^[8~12]. 吸收曲线均交于一点, 这是主客体缔合平衡的标志.

2.2 缔合常数 K

测得的主体的客体的缔合常数列于表 1 和表 2 中.

Table 1 The associative constant K and coordination number n of host 1 with guests

$t/^\circ\text{C}$	K and n	Guest					
		Im	<i>N</i> -MeIm	2-MeIm	2-Et-4-MeIm	E-DA	P-DA
15	$\ln K^\ominus$	6.774	3.990	2.927	2.477	15.780	14.872
	n	2.017	2.085	2.078	1.949	2	2
20	$\ln K^\ominus$	6.416	3.642	2.706	2.317	15.474	14.639
	n	2.048	2.091	2.052	1.950	2	2
25	$\ln K^\ominus$	6.105	3.369	2.474	2.154	15.121	14.273
	n	2.007	2.026	2.080	1.987	2	2
30	$\ln K^\ominus$	5.791	3.148	2.320	1.975	14.917	14.100
	n	2.100	1.900	2.100	2.003	2	2

Table 2 The associative constant K and Coordination number n of host **2** with guests

$t/^\circ\text{C}$	K and n	Guest				
		Im	<i>N</i> -MeIm	2-Et-4-MeIm	E-DA	P-DA
15	$\ln K^{\ominus}$	5.409	1.454	0.506	14.653	12.930
	n	2.048	2.085	0.949	2	2
20	$\ln K^{\ominus}$	5.285	1.389	0.455	13.101	12.719
	n	2.005	2.036	0.996	2	2
25	$\ln K^{\ominus}$	5.107	1.262	0.421	12.827	12.481
	n	1.991	2.026	0.987	2	2
30	$\ln K^{\ominus}$	4.859	1.170	0.390	12.547	12.232
	n	1.958	1.900	1.003	2	2

从表 1 和表 2 中数据可以看出, 主体与咪唑类客体的缔合能力从大到小依次为 $\text{Im} > N\text{-MeIm} > 2\text{-MeIm} > 2\text{-Et-4-MeIm}$, 与二胺类客体的缔合能力为 $\text{E-DA} > \text{P-DA}$. 除主体 **2** 与 2-Et-4-MeIm 的配位数为 1 外, 其它体系缔合平衡时配位数 n 均为 2. 原因在于主体 **2** 与 2-Et-4-MeIm 的分子中均存在较大的取代基团, 使第二个客体分子难以接近主体与之配位. 关于主体 **2** 与 2-Et-4-MeIm 1:1 配位的进一步研究见理论计算部分.

2.3 影响缔合常数的因素

电子效应、空间效应、氢键等都会影响主客体之间的结合能力. 对于本文中所研究的体系, 电子效应和空间效应是两个主要影响因素. 从电子效应来看, 对于咪唑类客体, 结合能力强弱顺序为 $\text{Im} < N\text{-MeIm} < 2\text{-MeIm} < 2\text{-Et-4-MeIm}$; 按空间位阻其结合能力大小顺序为 $2\text{-Et-4-MeIm} < 2\text{-MeIm} < N\text{-MeIm} < \text{Im}$; 二者共同起作用的结果使缔合常数大小顺序为 $K(\text{Im}) > K(N\text{-MeIm}) > K(2\text{-MeIm}) > K(2\text{-Et-4-MeIm})$.

2.4 主客体缔合的热力学函数

根据 Van't Hoff 方程:

$$\ln K^{\ominus} = -\Delta_r H_m^{\ominus}/RT + \Delta_r S_m^{\ominus}/R \quad (4)$$

将主客体体系在不同温度的 $\ln K^{\ominus}$ 值与温度的倒数做线性拟合, 根据斜率和截距可求得缔合过程的焓变 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和熵变 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 的值. 由 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 $\Delta_r G_m^{\ominus}$. 主体与客体缔合过程的热力学函数值列于表 3 和表 4.

Table 3 Thermodynamic data of association of host **1** with guests

Guest	Im	<i>N</i> -MeIm	2-MeIm	2-Et-4-MeIm	E-DA	P-DA
$\Delta_r H_m^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-107.644	-95.209	-79.279	-63.388	-42.750	-38.970
$\Delta_r S_m^{\ominus}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-47.224	-36.776	-29.837	-24.215	-17.267	-11.544
$\Delta_r G_m^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-15.130	-8.389	-6.199	-5.316	-37.602	-35.528

Table 4 Thermodynamic data of association of host **2** with guests

Guest	Im	<i>N</i> -MeIm	2-Et-4-MeIm	E-DA	P-DA
$\Delta_r H_m^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-26.501	-14.207	-5.557	-37.630	-33.846
$\Delta_r S_m^{\ominus}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-46.725	-37.103	-15.122	-19.536	-9.845
$\Delta_r G_m^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-12.570	-3.144	-1.049	-31.802	-30.911

从表 3 和表 4 结果可得出以下结论:

(1) 平衡常数随着温度的升高而降低, 缔合过程的焓变 $\Delta_r H_m^{\ominus} < 0$, 表明主体 Salen Ni 与客体缔合是放热反应.

(2) 主-客体缔合后物种数减少, 故熵降低, $\Delta_r S_m^{\ominus} < 0$.

(3) $\Delta_r G_m^{\ominus} < 0$, 表明主客体缔合是一个自发过程, 而且识别过程是靠焓变驱动进行的.

2.5 主客体缔合过程的焓熵补偿关系

焓熵补偿关系是许多生物和化学变化过程中普遍存在的规律. 焓变的大小代表体系中反应物之间相互作用的强弱; 而熵变的大小则反映了反应体系中秩序的变化. 焓熵补偿关系普遍存在于主客体化学中^[13]. 以 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 对 $T\Delta_r S_m^{\ominus}$ 作图, 具有良好的线性关系, 这表明有利的焓变补偿了不利的熵变, 产生

相当的自由能,从而使配合物稳定. 设斜率为 α , 截距为 $T\Delta S_0$, 研究体系的焓熵补偿关系可描述如下:

$$T\Delta_r S_m^\ominus = \alpha\Delta_r H_m^\ominus + T\Delta S_0 \quad (5)$$

α 和 $T\Delta S_0$ 分别表示分子识别过程中体系的构象变化大小和去溶剂化程度^[14], 这样就可以利用识别反应的宏观信息来研究微观的反应过程. 这是因为一方面主体与客体的相互作用要避免因发生缔合而导致主体构象发生变形; 另一方面, 原来被溶剂化的主体和客体分子必须脱出溶剂分子以利于反应的进行. 根据式(5)对实验数据进行拟合, 可得到主体 **1** 与咪唑类客体缔合后体系的焓-熵补偿关系直线. 直线的斜率 $\alpha = 0.1506$, 截距 $T\Delta S_0 = 2718.5 \text{ J/mol}$, 相关系数 $r = 0.9801$.

α 和 $T\Delta S_0$ 值都很小, 这表明在配合物形成过程中伴随着较小的构象变化(这主要是因为咪唑类客体具有比较稳定的刚性共轭环状结构)和明显的去溶剂化作用.

2.6 主体与咪唑类识别过程中的圆二色光谱

以主体 **1** 与 *N*-甲基咪唑识别反应的圆二色光谱为例, 其 CD 光谱如图 2 所示. 随着客体浓度的增加, 主体在 463 和 373 nm 处的 Cotton 效应强度逐渐减小, 而在 335 和 305 nm 处的 Cotton 效应强度逐渐增强, 并于 440, 343 和 315 nm 处形成 3 个清晰的等吸光点, 说明存在主客体识别反应平衡. 其它咪唑类客体与主体配位的 CD 光谱变化规律与之相似.

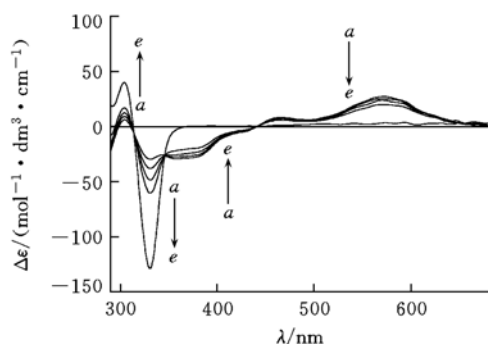


Fig. 2 CD spectra of host **1** with *N*-MeIm

Host concentration: $c_0 = 8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; guest concentration:

a. 0; b. $200 c_0$; c. $800 c_0$; d. $1600 c_0$; e. $3200 c_0$.

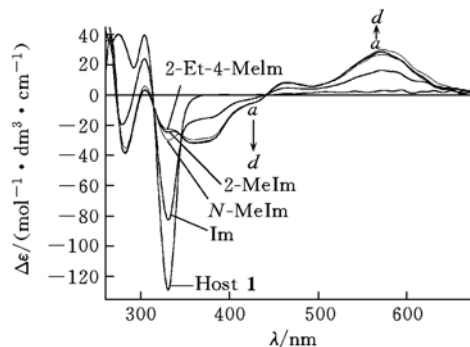


Fig. 3 CD spectra of host **1** with the same concentration imidazoles

a. 1-Im; b. 1-*N*-MeIm; c. 1-2-MeIm; d. 1-2-Et-4-MeIm.

不同客体与主体结合能力的不同在圆二色谱上也有所体现. 图 3 为主体浓度相同, 各客体的浓度均为主体浓度的 400 倍时的圆二色谱. 从图 3 可以看出, 尽管各个体系的主、客体浓度均相同, 但客体不同时, 体系的 Cotton 效应的强度各不相同, 在 572, 463 和 373 nm 处, Im 的强度最低, 其次是 *N*-MeIm, 2-MeIm, 2-Et-4-MeIm; 在 335 和 305 nm 处的 Cotton 效应则以咪唑的强度最高, 其次是 *N*-MeIm, 2-MeIm, 2-Et-4-MeIm. 这与前面测定的热力学缔合常数大小顺序是一致的, 均表现为 $K(\text{Im}) > K(\text{N-MeIm}) > K(2\text{-MeIm}) > K(2\text{-Et-4-MeIm})$. 从图 3 可以定性地看出各种客体配位能力的强弱.

2.7 最低能量构象

利用 SYBYL6.9 程序包中的 sketch 程序构建主体的三维结构, 再经分子力学 (Tripos 力场) 优化, 能量收敛级数为 0.01 kJ/mol , 得到主体低能构象. 以此为初始构象, 采用模拟退火方法搜索出主体的最低能量构象. 再以主体的最低能量构象为基础, 构建 Salen Ni 与各种客体体系的初始结构. 经分子力学优化得到初始构象后, 同样采用模拟退火方法进一步搜索得到主客体缔合物的最低能量构象(图 4 和图 5). 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 取一次样, 循环次数为 50.

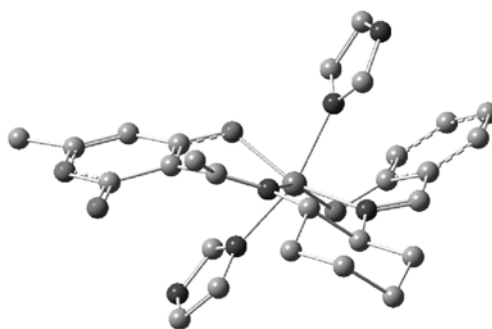


Fig. 4 The lowest energy configuration of host **1** with imidazole

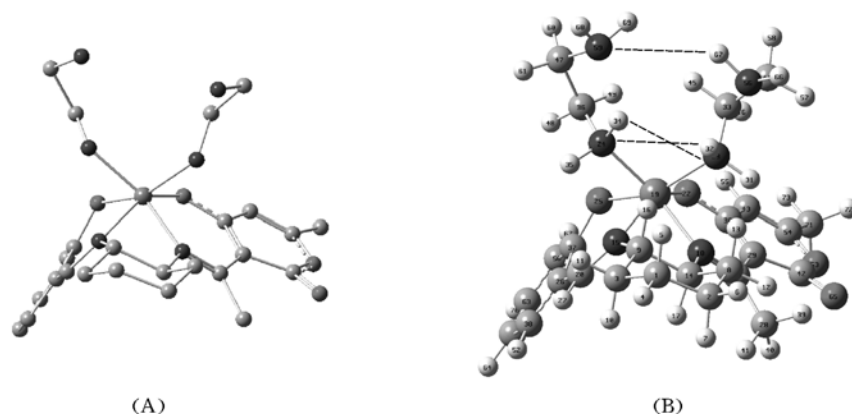


Fig. 5 The lowest energy configuration of host 1 with ethane-1,2-diamine

(A) Configuration without H atom; (B) configuration containing H atom.

34H-23N: 0.281 0 nm; 32H-24N: 0.304 1 nm; 67H-59N: 0.302 0 nm.

由图 4 和图 5 可以看到, 主体 1 与咪唑类客体的配位方式与二胺类不同, 咪唑类客体分别是主体平面的两侧进攻, 与中心金属离子配位, 这样, 一方面主体中的芳环可以与咪唑平面产生 $\pi-\pi$ 相互作用, 另一方面从空间位阻上也有利于主客体配合物稳定存在. 而二胺类客体却是从主体平面的同侧进行配位的, 这是因为从氢和氮原子之间的距离可看出同侧进攻可形成分子内氢键(测出的氢、氮原子之间的距离在氢键范围内), 使主客体体系能量降低, 有利于轴向配合物的稳定存在. 主体 2 与咪唑类和二胺类客体的配位情况与主体 1 相似. 在构建分子初始构象时, 设计了假设第二个 2-Et-4-MeIm 客体分子也能与主体 2 发生配位的情况, 其结果是主客体体系能量激增, 即主客体能量远大于(主体能量 + 2 \times 客体能量), 而当主体 2 与一个客体 2-Et-4-MeIm 配位后, 主客体缔合后的能量则小于主体能量与一个客体能量之和, 即主客体缔合后能量降低, 使缔合平衡反应向生成主客体缔合物的方向进行.

2.8 最高占有轨道和最低空轨道的能量

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 PIV 计算机上进行理论计算, 得到的最高占有轨道和最低空轨道的能量(表 5).

Table 5 Front orbital energy(a. u.) of host 1-guests

Host-guest system	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\Delta E(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$
1-Im	-0.017 53	0.020 31	0.037 84
1-N-MeIm	-0.011 24	0.020 17	0.031 41
1-2-MeIm	-0.011 21	0.015 31	0.026 52
1-2-Et-4-MeIm	-0.011 07	0.014 74	0.035 81
1-E-DA	-0.008 11	0.015 82	0.023 93
1-P-DA	-0.004 06	0.011 73	0.015 79

文献[15,16]指出, 配合物分子稳定性与前线轨道的能量, 特别是最高占有轨道(HOMO)能量 E_{HOMO} 和最低空轨道(LUMO)的能量 E_{LUMO} 有密切关系, 占据的分子轨道的能量都是负值, 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.

从表 5 中的 E_{HOMO} 可以判断: 主体与咪唑类客体缔合稳定性依 Im > N-MeIm > 2-MeIm > 2-Et-4-MeIm 顺序逐渐降低; 主体与二胺类的缔合稳定性顺序是: E-DA > P-DA. 这与分子识别过程缔合常数的大小顺序是一致的.

以合成的手性不对称 Salen Ni 化合物 1 和 2 为主体, 利用紫外-可见光谱滴定法和圆二色光谱法对咪唑类、二胺类客体进行了分子识别轴向配位过程研究, 其分子识别缔合能力的顺序为 Im > N-MeIm > 2-MeIm > 2-Et-4-MeIm; E-DA > P-DA. 用分子力学构象搜索和密度泛函量子化学计算解释了分子识别能力大小差异的原因.

参 考 文 献

- [1] LI Jin-Zhou(李锦州), AN Yu-Mei(安郁美), WANG Tian-Chi(王天赤) *et al.*. Chinese J. Inorganic Chemistry(无机化学学报)[J], 2004, **20**(8): 983—986
- [2] Martinez L. E., Deighton J. L., Carsten D. H. *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 1995, **117**: 5897—5898
- [3] CHEN Xin-Bin(陈新斌). Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 2000, **58**(8): 971—974
- [4] Chang S., Galvin J. M., Jacobsen E. N. J. Am. Chem. Soc. [J], 1994, **116**: 6937—6938
- [5] Jacobsen E. N., Kakiuchi F., Lonsler R. G. *et al.*. Tetrahedron Lett. [J], 1997, **38**: 773—776
- [6] LI Xiao-Li(李晓丽), RUAN Wen-Juan(阮文娟), NAN Jing(南晶) *et al.*. Chinese J. Inorganic Chemistry(无机化学学报)[J], 2005, **21**(11): 1655—1660
- [7] ZHANG Yu-Ling(张玉玲), RUAN Wen-Juan(阮文娟), LI Ying(李瑛) *et al.*. Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 2003, **61**(2): 186—191
- [8] ZHANG Yu-Ling(张玉玲), RUAN Wen-Juan(阮文娟), HU Guo-Hang(胡国航) *et al.*. Chinese J. Inorganic Chemistry(无机化学学报)[J], 2002, **18**(9): 902—906
- [9] ZHU Bi-Xue(朱必学), RUAN Wen-Juan(阮文娟), GAO Feng(高峰) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(3): 412—417
- [10] GAO Feng(高峰), RUAN Wen-Juan(阮文娟), LI Xiao-Li(李晓丽) *et al.*. Chinese J. Inorganic Chemistry(无机化学学报)[J], 2004, **20**(3): 307—312
- [11] YUAN Rui-Juan(袁瑞娟), RUAN Wen-Juan(阮文娟), ZHU Bi-Xue(朱必学) *et al.*. Chinese J. Inorganic Chemistry(无机化学学报)[J], 2004, **20**(4): 444—450
- [12] WANG Shu-Jun(王树军), RUAN Wen-Juan(阮文娟), ZHAO Xiao-Jing(赵小菁) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(5): 908—912
- [13] SONG Le-Xin(宋乐新), KE Xiao-Kang(柯晓康), GUO Zi-Jian(郭子建). Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 2002, **60**(8): 1419—1427
- [14] Leffler J. E. J. Org. Chem. [J], 1995, **20**: 1202—1231
- [15] ZHENG Kang-Cheng(郑康成), RAO Huo-Yu(饶火瑜), HE Feng(何峰) *et al.*. Acta. Phys. Chim. Sin. (物理化学学报)[J], 1998, **14**(4): 299—304
- [16] JI Gang-Fu(姬广富), XIAO He-Ming(肖鹤鸣), DONG Hai-Shan(董海山) *et al.*. Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 2001, **59**(1): 39—47

Studies on Molecular Recognition of Chiral Asymmetry Salen Ni to Guests Imidazole and Diamine Derivatives

LI Xiao-Li, DUAN Ran, ZHANG Ying-Hui, RUAN Wen-Juan*, ZHU Zhi-Ang
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract By method of UV-Vis spectrophotometric titration molecular recognition behavior of novel chiral asymmetry Salen Ni complexes (Host **1** and Host **2**) with imidazoles and diamines in CHCl₃ were studied. The results showed that the association constants decreased in the orders of K^{\ominus} (ethane-1,2-diamine) > K^{\ominus} (propane-1,2-diamine) (diamine derivatives) and K^{\ominus} (Im) > K^{\ominus} (N-MeIm) > K^{\ominus} (2-MeIm) > K^{\ominus} (2-Et-4-MeIm) (imidazole derivatives). When Salen Ni(host **1**) reacts with 2-Et-4-MeIm, the coordination number is 1. In other systems the coordination number is 2. The thermodynamic functions $\Delta_r H_m^{\ominus}$, $\Delta_r S_m^{\ominus}$ were also measured. The results indicated the processes were exothermic and entropy decreasing. The CD spectra of host-guest system was studied and the results were consistent with those of thermodynamics. Moreover, the lowest energy configurations of host-guest system were obtained by simulated annealing, and quantum chemical calculation was performed based on the configuration to explain the experimental results.

Keywords Chiral asymmetry Salen Ni complex; Molecular recognition; CD spectrum; Quantum chemical calculation
(Ed.: M, G)