

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 新型 Salen 型配合物的合成和表征及轴向配位热力学

郭莉芹 史秀丽 阮文娟\* 张晓红 朱志昂

(南开大学化学学院, 天津 300071)

**摘要:** 采用金属模板法合成了四个新型 Salen 型单、双核金属配合物, 并用元素分析、核磁共振( $^1\text{H NMR}$ )、电喷雾质谱(ESI-MS)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等手段进行了表征. 使用紫外-可见(UV-Vis)光谱滴定法和圆二色光谱(CD)研究了主体金属镍配合物与咪唑类含氮小分子的轴向配位反应的热力学性质. 结果表明: 主体与咪唑(Im)和 *N*-甲基咪唑(*N*-MeIm)的配位数是 2, 而与 2-Et-4-MeIm 和 2-MeIm 的配位数是 1; 轴配体系的热力学数据显示主体与咪唑类配体的平衡常数按  $K^\ominus(\text{Im}) > K^\ominus(\text{N-MeIm}) > K^\ominus(2\text{-Et-4-MeIm}) > K^\ominus(2\text{-MeIm})$  顺序依次减小; 测得的  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$  数据表明该轴向配位反应为放热、熵增加过程.

**关键词:** 金属模板法; 新型 Salen 型配合物; 合成表征; 轴向配位热力学; 圆二色光谱

**中图分类号:** O644; O614.24

## Synthesis and Characterization of Novel Salen-Type Complexes and Their Axial Coordination Thermodynamics

GUO Li-Qin SHI Xiu-Li RUAN Wen-Juan\* ZHANG Xiao-Hong ZHU Zhi-Ang

(College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China)

**Abstract:** Four novel Salen-type mono- and binuclear complexes were synthesized by a metal template method, and were characterized by elemental analyses, hydrogen nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H NMR}$ ), electrospray ionization mass spectroscopy (ESI-MS), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy and circular dichroism (CD) spectroscopy. The thermodynamic behavior of the Salen-type Ni (II) complexes were studied by UV-Vis and CD spectra. We found that the coordination numbers for Im and *N*-MeIm were 2, but for 2-Et-4-MeIm and 2-MeIm were 1. The association constants of the systems decrease according to the following order:  $K^\ominus(\text{Im}) > K^\ominus(\text{N-MeIm}) > K^\ominus(2\text{-Et-4-MeIm}) > K^\ominus(2\text{-MeIm})$ . The thermodynamic parameters  $\Delta_r H_m^\ominus$  and  $\Delta_r S_m^\ominus$  were also determined. Results showed that the axial coordination process was driven by enthalpy and entropy.

**Key Words:** Metal template method; Novel salen-type complexes; Synthesis and characterization; Thermodynamics of axial coordination; Circular dichroism spectrum

Salen(*N,N*-bis-(salicylaldehyde)-ethylenediamine)型配合物由于其结构多样、合成简单、原料易得、易于回收、可反复利用等优点而获得了广泛研究和应用. 作为一类备受关注的不对称反应催化剂, 在发挥催化作用时还有一个因素不容忽视, 即含氮类小分子如咪唑、*N*-氧吡啶衍生物等的加入可显著提高催

化反应的效率和对映体选择性<sup>[1]</sup>. Shi 等<sup>[2]</sup>报道了以 Salen Zn 配合物作为催化剂的对二氧化碳化学固定反应作用在 1,4-重氮双环[2,2,2]辛烷(DABCO)、咪唑、三乙胺等存在条件下可以得到较高的产率. Salen 配体本身是一类四齿配体, 和金属盐反应后形成四配位的金属配合物. 通常情况下, 金属离子的配

Received: October 15, 2009; Revised: December 7, 2009; Published on Web: February 4, 2010.

\*Corresponding author. Email: wjruan@nankai.edu.cn; Tel: +86-22-23501717.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20671053).

国家自然科学基金(20671053)资助项目

位数并不是唯一值, 可因金属离子和配位体性质的不同而有所改变<sup>[3]</sup>. 因此, Salen 金属配合物轴向上还可与小分子以配位方式结合. 这种轴配作用不仅可增强小分子的化学活性, 而且会创造有利于反应的空间条件和结构条件<sup>[4-6]</sup>. 因此, 研究 Salen 金属配合物与含氮小分子的轴向配位作用对探索其催化作用机理具有重要意义<sup>[6-8]</sup>. 此外, Salen 金属配合物与小分子的轴配作用还在分子识别、分子组装及人工合成金属酶等领域得到了广泛关注<sup>[9]</sup>. 具有新型结构和功能的 Salen 型配合物不断被设计合成出来. 模板合成法<sup>[10-11]</sup>是合成金属配合物的一种重要方法. 在模板法中, 由于羟基上的氧原子先行与作为模板的金属离子发生了作用, 促使羰基上电子云密度降低, 从而有利于其与氨基脱去一分子水形成 Schiff 碱结构. 本文利用金属模板法设计合成了 4 种新型单、双核 Salen 型金属配合物, 并采用核磁共振、元素分析、质谱、紫外-可见光谱、红外光谱、圆二色光谱等手段进行了表征. 对其中两种配合物采用紫外-可见光谱滴定法和圆二色光谱研究了其与咪唑类小分子的轴向配位反应的热力学性质.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

所用溶剂均为分析纯试剂. 金属盐为化学纯试剂. 2, 6-二甲酰基-4-甲基苯酚、*N*-(2-羟基-5-甲基二苯甲酮)-1-胺基-邻苯二胺 (HMBP-Phen)<sup>[12]</sup>、*N*-(2-羟基-5-氯二苯甲酮)-1-胺基-邻苯二胺(HCBP-Phen)根据文献[13]合成.

咪唑(Im)、2-甲基咪唑(2-MeIm)为分析纯试剂, 经重结晶处理; *N*-甲基咪唑(*N*-MeIm)、2-乙基-4-甲基咪唑(2-Et-4-MeIm)为分析纯试剂. 溶剂三氯甲烷经 NaHCO<sub>3</sub>(分析纯)和 CaCl<sub>2</sub>(分析纯)干燥处理, 重蒸后使用. 溶液均由二次蒸馏水配制.

美国 Mercury Vx 300 MHz 核磁共振仪, 氘代三氯甲烷(CDCl<sub>3</sub>)和氘代二甲基亚砷(DMSO-d<sub>6</sub>)为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标; C、H、N 元素分析在德国 Perkin-Elmer 240 元素分析仪上进行; 红外光谱使用美国 Bio-Rad 135 FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪(石蜡糊法), 在 4000–400 cm<sup>-1</sup> 范围内摄谱; 质谱数据通过美国 Thermofinnigan 公司生产的 TRACE DSQ 型质谱仪测定; UV-Vis 光谱及 CD 光谱分别在日本 Shimadzu UV-2450 紫外-可见分光光度计和日本 JASCO-715 型圆二色光谱仪上测定.

### 1.2 合成

#### 1.2.1 *N*-(3-甲酰基水杨醛)-*N'*-(3,5-二叔丁基水杨醛)-(*R,R*)-1,2-环己二胺(化合物 A)的合成<sup>[14]</sup>

将(*R,R*)-1,2-环己二胺-(+)-酒石酸盐(2.4 g)与 2.43 g 碳酸钾溶解于 20 mL 蒸馏水中, 然后加入 6 mL 乙醇, 加热回流 2 h. 用二氯甲烷萃取释放出来的环己二胺(7 mL×5)合并萃取液, 用无水硫酸钠干燥, 静置过夜. 在 0 °C 下, 向过滤得到的二氯甲烷溶液中缓慢滴加 3,5-二叔丁基水杨醛(2.0 g)的二氯甲烷溶液, 保持体系温度为 0 °C. 反应 24 h 后再加入 2,6-二酰基-4-甲基苯酚(0.3 g), 室温下继续反应 24 h. 旋除溶剂, 经硅胶色谱柱分离提纯(淋洗剂: 二氯甲烷/石油醚的体积比为 1:3), 得到黄色固体 0.35 g. 产率为 40%. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ(10<sup>-6</sup> m): 14.337(s, 1H, —OH), 13.546 (s, 1H, —OH), 10.443 (s, 1H, —CHO), 8.266(d, *J*=5.4 Hz, 2H, CH=N), 7.601–7.316 (m, 2H, ArH), 7.175–6.977(m, 2H, Ar-H), 3.420–3.260(m, 2H, NCH), 2.222(s, 3H, —CH<sub>3</sub>), 2.041–1.557(m, 8H, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 1.410(s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.230(s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

#### 1.2.2 配合物的合成

Salen 型配合物 **1**, **2**, **3**, **4** 的合成路线见示意图 1. 具体是将 0.1796 g(0.4 mmol)的化合物 A 溶解在 10 mL 甲醇中, 在搅拌下加入过量的相应的金属高氯酸盐的甲醇溶液, 再滴加溶有 0.0872 g(0.2 mmol) HCBP-Phen 或 HMBP-Phen 的甲醇溶液, 室温下搅拌约 4 h. 旋除溶剂, 得到粗产品. 用二氯甲烷溶解粗产物, 水洗, 无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥, 抽滤, 旋除溶剂. 经硅胶柱分离提纯(淋洗剂: 二氯甲烷/甲醇溶液的体积比为 100:1)得到相应的单核和双核型 Salen 金属配合物.

配合物 **1**: 为红色固体粉末, 产率为 50%. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ(m): 12.995(s, 1H, O—H), 8.610 (d, *J*=14.7 Hz, 2H, CH=N), 8.431 (d, *J*=14.1 Hz, 1H, CH=N), 7.822–7.736, 7.531–7.309, 7.049–6.525 (m, 16H, Ar-H), 3.452–3.424 (m, 2H, NCH), 2.544(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.116–1.643(m, 8H, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 1.346(s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.157 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 分析计算为 C<sub>50</sub>H<sub>54</sub>NiN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>·ClO<sub>4</sub>: C 65.48, H 5.93, N 6.11; 实测值为 C 65.61, H 6.21, N 5.70; MS, *m/z* 817.67(M<sup>+</sup>).

配合物 **2**: 为红色固体粉末, 产率为 51%. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ(m): 12.988(s, 1H, O—H), 8.617 (d, *J*=14.7 Hz, 2H, CH=N), 8.443 (d, *J*=17.7 Hz, 1H, CH=N), 7.883–7.778, 7.581–7.320, 7.163–



尽管所合成的四种配合物均含有两个可与金属离子配位的空腔,但所得到的镍配合物(**1**, **2**)均为单核配合物,而铜配合物(**3**, **4**)则均为双核配合物.元素分析结果和质谱测定均与上述结论一致.

由 Scheme 1 可以看出配合物 **1** 或 **2** 中 Ni(II) 离子与  $N_2O_2$  配位时有二种可选择的配位方式:一是金属离子与环己二胺一侧的  $N_2O_2$  配位,另一种是与 HMBP-Phen 或 HCBP-Phen 一侧的  $N_2O_2$  配位.但是由于 HMBP-Phen 一侧空间位阻较大,并且环己二胺一侧两个叔丁基的强供电子效应使其  $N_2O_2$  电子云密度更高,更利于与 Ni(II) 配位,因此,单核 Ni 配合物应是一个 Ni(II) 与环己二胺一侧的  $N_2O_2$  发生了配位.圆二色光谱滴定过程中配合物的 CD 曲线随配体加入而发生的明显变化也表明 Ni(II) 应该在环己二胺一侧配位.

### 2.1.2 核磁共振谱

通过比较化合物 **A**、金属配合物 **1**、**2** 的核磁谱数据可以看出:化合物 **A** 在化学位移  $\delta$  10.443 处有醛基峰;金属配合物 **1**、**2** 在  $\delta$  10.443 处的醛基峰消

失,且在  $\delta$  8.4 左右出现  $CH=N$  的特征峰,说明醛与胺反应脱水,形成 Salen 型配合物.配合物 **1**、**2** 均在  $\delta$  为 13 处有羟基氢的峰,且积分结果均为 1 个质子,这也说明 Ni 配合物形成的是单核配合物.

### 2.1.3 傅里叶变换红外光谱

从表 2 红外光谱数据可以看出,所合成各配合物在  $1700-1800\text{ cm}^{-1}$  附近均未观测到醛基的振动峰,而在  $1620\text{ cm}^{-1}$  左右有很强的  $C=N$  伸缩振动峰产生,说明配合物结构的形成.在配合物中, N、O 提供孤对电子,金属提供空轨道,形成配位键,表现在红外谱图中为在  $400-600\text{ cm}^{-1}$  区域内可观测到  $M-N$ 、 $M-O$  的振动峰<sup>[15-16]</sup>.这也说明了金属配合物的形成.此外, **1**、**2** 的红外光谱图在  $3630\text{ cm}^{-1}$  左右出现  $O-H$  的振动峰,说明 **1**、**2** 中还存在自由的羟基,为单核金属配合物.

### 2.2 轴向配位平衡吸收曲线

图 1 为主-配体体系的典型等吸光点图.图中箭头所指示的方向表示主体浓度固定、配体浓度逐渐增加时 UV-Vis 光谱的变化方向.由图可以看出:

表 2 Salen 型配合物的傅里叶变换红外吸收光谱数据

Table 2 Fourier transform infrared spectrum data of the Salen-type complexes

Compd.	$\nu_{C-H}(\text{Ph-ring})$	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C-C}(\text{Ph-ring})$	$\nu_{CH_3}$	$\nu_{C-O}$	$\nu_{C-N}$	$\nu_{M-O}$	$\nu_{M-N}$
<b>1</b>	2727(w)	1646(s)	1541(s)	1460(s)	1273(m)	1146(s)	580(w)	449(w)
	2670(w)	1595(s)	1509(s)	1377(s)	1242(s)	1094(s)	546(m)	
<b>2</b>	2725(w)	1650(s)	1541(s)	1463(s)	1273(m)	1148(s)	584(m)	413(w)
	2669(w)	1598(s)	1500(s)	1377(s)	1239(s)	1096(s)	547(m)	
<b>3</b>	2725(w)	1630(s)	1530(s)	1460(s)	1321(m)	1103(s)	583(w)	493(w)
	2679(w)	1548(s)	1521(m)	1377(s)	1233(s)	1073(s)	545(w)	
<b>4</b>	2725(w)	1646(s)	1541(s)	1463(s)	1273(m)	1143(s)	574(w)	497(w)
	2679(w)	1600(m)	1506(s)	1377(s)	1230(s)	1102(s)	543(w)	

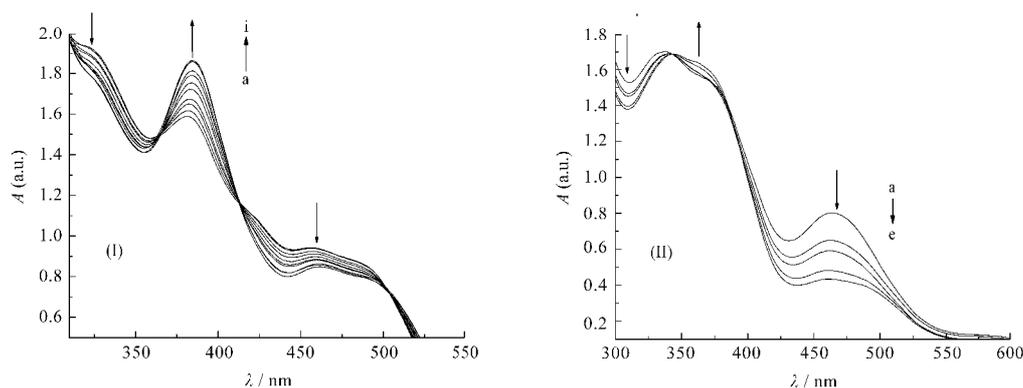
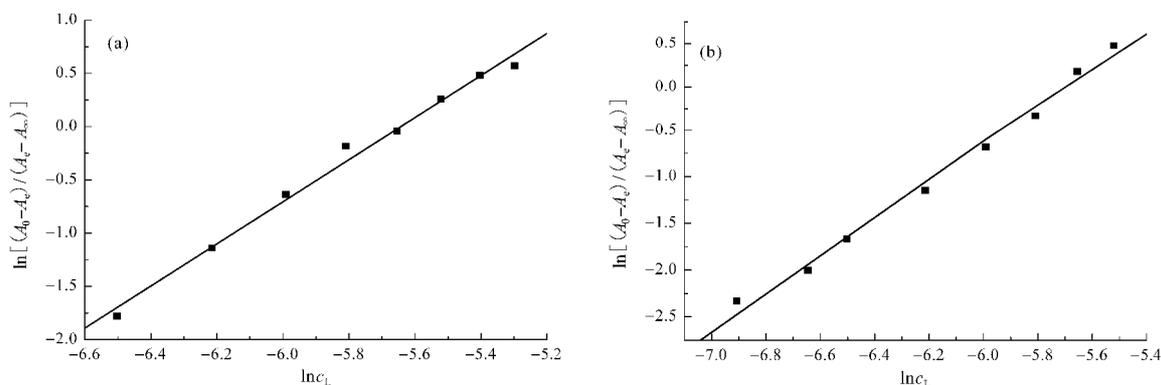


图 1 20 °C 时主体 **1**、**2** 与不同浓度的 2-MeIm 配体在  $CHCl_3$  中轴向配位反应的 UV-Vis 光谱  
Fig.1 UV-Vis spectra for axial coordination reaction of host **1**, **2** in the presence of different concentrations of 2-MeIm in  $CHCl_3$  at 20 °C

(I) system of **1**-2-MeIm,  $10^3 c(2\text{-MeIm})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ : (a) 1, (b) 3, (c) 7, (d) 9, (e) 12, (f) 14, (g) 16, (h) 19, (i) 20; (II) system of **2**-2-MeIm,  $10^3 c(2\text{-MeIm})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ : (a) 1, (b) 7, (c) 10, (d) 17, (e) 20

图2 20 °C时体系 1-Im(a)和 2-Im(b)的  $\ln[(A_0-A_e)/(A_e-A_\infty)]-\ln c_L$  的线性拟合曲线Fig.2 Linear fitting plots of  $\ln[(A_0-A_e)/(A_e-A_\infty)]-\ln c_L$  for 1-Im(a) and 2-Im(b) systems at 20°C

随着配体浓度的增加,在 455 和 320 nm 的吸收峰强度逐渐减弱,而在 386 nm 处出现了一个新吸收峰;各吸收曲线约在 367、413、503 nm 处分别形成三个等吸光点.这些现象反映了在轴配体系中随着配体浓度的增加,主体的消耗也增加,体系生成的轴向配位配合物浓度随之增大,最终在 386 nm 处形成新的吸收峰,即生成了主体与配体的轴向配合物.

### 2.3 轴向配位的配位数 $n$ 值和热力学函数

在配体浓度大大过量于主体浓度的条件下,轴向配位的配位数  $n$  及平衡常数  $K^\ominus$  可根据下式求算:

$$\ln[(A_0-A_e)/(A_e-A_\infty)] = n \ln c_L + \ln K^\ominus \quad (1)$$

式中  $A_0$ 、 $A_\infty$  分别表示未加入配体时反应体系的吸光度和完全反应时体系的吸光度;  $A_e$  为反应达平衡时体系的吸光度;  $c_L$  为配体的初始浓度.

根据 Van't Hoff 方程(2)可求得热力学函数  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$ .

$$\ln K^\ominus = -\Delta_r H_m^\ominus / RT + \Delta_r S_m^\ominus / R \quad (2)$$

图 2(a) 为主体 1 与 2-MeIm 体系的  $\ln[(A_0-A_e)/(A_e-A_\infty)]-\ln c_L$  的线性拟合曲线,图 2(b) 为主体 2 与 2-MeIm 的拟合曲线.表 3 为各体系轴向配位反应的

配位数.从表中可以看出, Im、N-MeIm 对主体 1、2 的配位数均为 2,可以认为这两类体系的轴向配位反应是按 1:2 的比例进行的. 2-Et-4-MeIm、2-MeIm 对主体 1、2 的配位数均为 1,表明此两类的轴向配位反应按照 1:1 的比例进行.  $Ni^{2+}$  是具有  $d^8$  电子组态的体系,既可以形成 4 配位的平面正方形,亦可以形成 5 或 6 配位的配合物<sup>[7]</sup>.因此,不存在配体小分子时,主体的四个配位原子受到偶氮甲基与苯环共轭的影响而处在同一个平面上,主体优先形成四配位的平面四边形的结构.当配体小分子与具有平面四边形结构的主体作用时,其既可以从两侧亦可从一侧进攻 Ni 离子,从而形成轴向配位数为 2 或 1 的配合物. Im、N-MeIm 的空间位阻较小,可以从两侧进攻,形成配位数为 2 的配合物.但是 2-Et-4-MeIm、2-MeIm 的空间位阻较大,所以只从一侧进攻主体配合物,形成配位数为 1 的配合物.得到的配位数为 2 或 1,而不是 4,也说明了主体以单核 Ni 的形式存在,这也证明了前面的结论是正确的.

实验测得的 15、20、25、30 °C 四个温度下的咪唑类配体与主体轴向配位反应的平衡常数见表 4.平

表 3 主-配体体系在不同温度下轴向配位反应的配位数  $n$ Table 3 Coordination numbers  $n$  of the host-ligand axial coordination reactions at different temperatures

Host	Ligand	$n$				$n_{ave}$
		15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	
1	Im	2.061	1.976	1.874	2.051	1.990
	N-MeIm	2.096	2.025	1.965	1.882	1.992
	2-Et-4-MeIm	1.174	1.174	1.110	1.070	1.132
	2-MeIm	1.026	1.126	1.060	0.980	1.048
2	Im	2.153	2.046	1.971	1.895	2.016
	N-MeIm	2.066	2.001	1.900	1.802	1.942
	2-Et-4-MeIm	1.167	1.128	1.076	1.008	1.094
	2-MeIm	1.121	1.070	1.032	0.969	1.048

表 4 主体 1 和 2 与咪唑类配体在  $\text{CHCl}_3$  中配位反应的热力学数据  
Table 4 Thermodynamic data of the host 1, 2 ligands axial coordination reactions in  $\text{CHCl}_3$

Host	Ligand	$K^\ominus$				$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$r$
		15 °C	20 °C	25 °C	30 °C			
<b>1</b>	Im	$1.15 \times 10^5$	$6.95 \times 10^4$	$4.19 \times 10^4$	$3.07 \times 10^4$	-64.92	128.67	0.996
	N-MeIm	$2.77 \times 10^4$	$1.83 \times 10^4$	$1.17 \times 10^4$	$8.53 \times 10^3$	-57.76	115.61	0.998
	2-Et-4-MeIm	$4.13 \times 10^3$	$2.99 \times 10^3$	$2.34 \times 10^3$	$1.73 \times 10^3$	-41.36	74.43	0.999
	2-MeIm	$1.36 \times 10^3$	$1.06 \times 10^3$	$8.48 \times 10^2$	$6.863 \times 10^2$	-33.04	54.80	0.999
<b>2</b>	Im	$1.85 \times 10^5$	$1.16 \times 10^5$	$6.75 \times 10^4$	$4.36 \times 10^4$	-70.70	144.46	0.999
	N-MeIm	$5.43 \times 10^4$	$3.84 \times 10^4$	$2.30 \times 10^4$	$1.44 \times 10^4$	-65.21	135.35	0.996
	2-Et-4-MeIm	$8.42 \times 10^3$	$6.04 \times 10^3$	$3.98 \times 10^3$	$2.51 \times 10^3$	-58.74	128.38	0.996
	2-MeIm	$2.12 \times 10^3$	$1.56 \times 10^3$	$1.19 \times 10^3$	$8.26 \times 10^2$	-44.99	92.34	0.997

平衡常数  $K^\ominus$  的不同反应了配体对主体配位能力差异。从电子效应的角度看, 对于同一主体, 咪唑类配体配位能力大小顺序为 2-Et-4-MeIm > 2-MeIm > N-MeIm > Im。而配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, 两者综合作用的结果决定了平衡常数大小顺序为  $K^\ominus(\text{Im}) > K^\ominus(\text{N-MeIm}) > K^\ominus(\text{2-Et-4-MeIm}) > K^\ominus(\text{2-MeIm})$ , 即配体对主体的配位能力大小顺序为 Im > N-MeIm > 2-Et-4-MeIm > 2-MeIm。

根据 Van't Hoff 方程, 对 1、2 与咪唑类配体配位体系分别以不同温度的  $\ln K^\ominus$  对  $1/T$  进行线性拟合 (见图 3), 根据斜率和截距可分别求得配位反应的焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$  和熵变  $\Delta_r S_m^\ominus$  的值。计算结果列于表 4 中。

从反应的热力学数据可以看出, 主体 1、2 与咪唑类配体的配位反应是个放热反应 ( $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ ), 温度降低有利于轴向配合物的生成。  $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ , 说明反应是熵增加的过程。轴向配位反应的结果使体系的物种数减少, 因此, 从理论上讲, 体系的混乱度降低, 熵降低。但由于溶剂化作用, 使反应前体系的有序度较高, 而主体 1、2 与咪唑类配体发生轴配反应后, 这

种有序状态被破坏, 溶液中的混乱度较反应前反而增加了, 所以表现出熵增加, 即  $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ 。根据热力学关系  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  可以看出, 反应体系的焓降低及熵增加均有利于体系 Gibbs 自由能的降低。因此, 主体 1、2 与咪唑类配体反应的  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$  和  $\Delta_r S_m^\ominus > 0$  均有利于轴向配合物的生成。

图 4 为主体 2 与咪唑配体轴向配位反应的 CD 光谱滴定图。图中箭头所指示的方向为当主体浓度固定、配体浓度逐渐增加时 CD 光谱的变化方向。

从图 4 可以看出, 340 nm 处的负 Cotton 效应峰的强度随配体浓度的增加而迅速减弱并发生红移, 当配体浓度增加到一定程度 (约为主体浓度的 20 倍) 时, 340 nm 处的峰红移至 355 nm 处, 此时配体浓度继续增加, 则 355 nm 处的负峰的强度又开始增强, 而在 475 nm 处的负 Cotton 效应峰强度则随配体浓度的增加逐渐减弱。最终体系的 CD 谱在 398 nm 处交于一点。体系 CD 光谱的变化反映了轴配反应中反应物的逐渐消耗和产物的生成。

咪唑分子本身没有手性, 因此不会产生 Cotton 效应, 但其结构中含有偶氮甲基的  $\pi-\pi^*$  跃迁。当

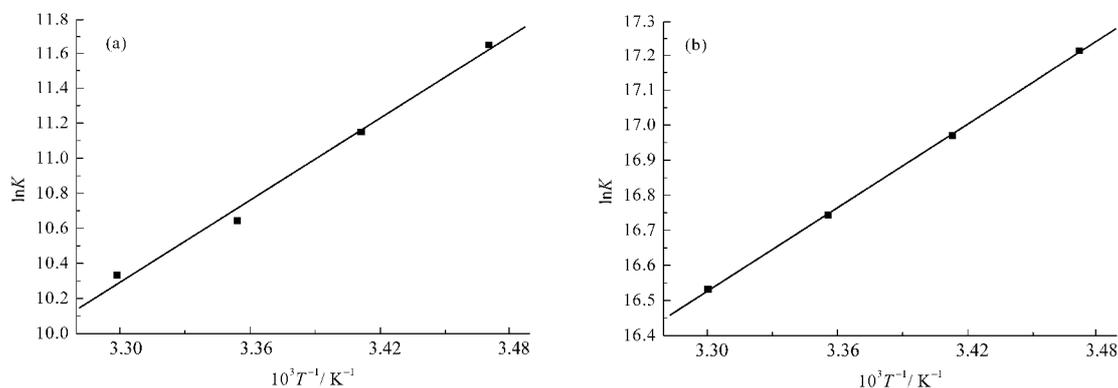


图 3 体系 1-Im (a) 和 2-Im (b) 的  $\ln K^\ominus - 1/T$  的线性拟合曲线  
Fig.3 Linear fitting plots of  $\ln K^\ominus - 1/T$  for 1-Im (a) and 2-Im (b) systems

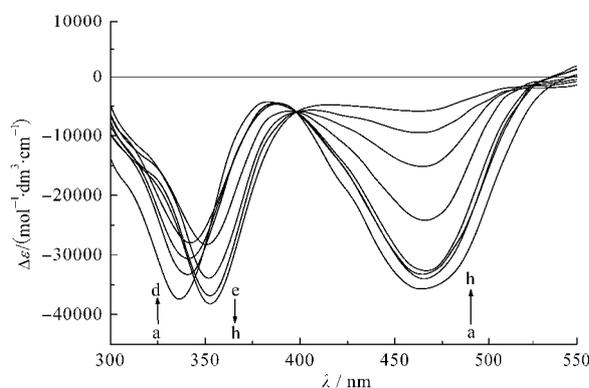


图4 不同浓度的咪唑与主体2配位反应典型的CD光谱  
Fig.4 CD spectra of coordination reaction of different concentrations of imidazole with host 2

$10^3 c(\text{Im})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ : (a) 1, (b) 1.4, (c) 1.8, (d) 2, (e) 3, (f) 5, (g) 10, (h) 20

手性主体大分子与非手性小分子生成轴向配合物时,在一定条件下在小分子的光谱区内会产生光学活性<sup>[18]</sup>。咪唑与手性主体形成轴向配合物后,其就处在了主体的手性环境之中。咪唑的偶氮甲基的 $\pi-\pi^*$ 跃迁就会对主体产生影响,表现在CD光谱上为主体的340 nm处的负Cotton效应峰红移至355 nm处,且其强度在红移后的355 nm处随着配体咪唑浓度的增大而增强,另外,配位前后Cotton裂分没有发生变化,仍然是负的Cotton效应出现在低能区,正的Cotton效应出现在高能级,这说明配合物的中心螯环构型在配位前后没有发生变化。

对于金属配合物 Salen Cu 及 Salen Ni, 根据文献<sup>[19]</sup>的研究表明:在该类配合物中,由偶氮的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所引发的CD裂分信号与配合物中心螯环的优势构型相关,当配合物为 $\Delta$ 构型时,该跃迁引起正的Cotton效应出现在高能区,负的Cotton效应在低能区。因此,我们得到的金属配合物在溶液中的构型均为 $\Delta$ 构型。主体1、2与咪唑类小分子轴配后,轴配物构型没有发生变化,依然是 $\Delta$ 构型。

### 3 结论

采用金属模板法成功地合成了两个手性单核镍配合物和两个手性双核铜配合物。对单核镍配合物与咪唑类小分子的轴向配位热力学研究表明,空间位阻较大的2-MeIm和2-Et-4-MeIm对主体1、2是1:1配位,而位阻小的Im和N-MeIm则可以2:1的

比例与镍配合物配位。实验测得焓变和熵变说明轴向配位反应是一放热、熵增加的过程。

### References

- Jacobsen, E. N.; Deng, L.; Furukawa, Y. E.; Martinez, L. *Tetrahedron*, **1994**, *50*: 4323
- Shen, Y. M.; Duan, E. L.; Shi, M. *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*: 1559
- Chipperfield, J. R.; Clayton, J.; Khan, S. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**: 1087
- Doeff, M. M.; Sweigart, D. A. *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*(10): 3699
- Tondreau, G. A.; Sweigart, D. A. *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*(8): 1060
- Hoffman, B. M.; Weschler, C. J.; Fred, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*: 5473
- Martinez, L. E.; Leighton, J. L.; Carsten, D. H.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*: 5897
- Jacobsen, E. N.; Kakiuchi, F.; Konsler, R. G.; Larrow, J. F.; Tokunaga, M. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*: 773
- Cao, X. Z.; Wang, X. Q. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **1992**, *8*(1): 12 [曹锡章, 王杏乔. 无机化学学报, **1992**, *8*(1): 12]
- Curry, J. D.; Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*: 592
- Li, X. L.; Ruan, W. J.; Nan, J.; Zhang, Y. H.; Zhu, Z. A. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2005**, *11*(21): 1655 [李晓丽, 阮文娟, 南晶, 章应辉, 朱志昂. 无机化学学报, **2005**, *11*(21): 1655]
- Roslyn, A.; Greg, B.; Ernest, K.; Garry, M.; Ekk, S. *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*(2): 127
- Zhang, Y. L.; Ruan, W. J.; Li, Y.; Nan, J.; Zhu, Z. A. *Acta Chim. Sin.*, **2003**, *61*(2): 2178 [张玉玲, 阮文娟, 李瑛, 南晶, 朱志昂. 化学学报, **2003**, *61*(2): 2178]
- Yuan, W. F.; Ruan, W. J.; Zhang, Y. H.; Nan, J.; Zhu, Z. A. *Acta Chim. Sin.*, **2006**, *64*(6): 475 [袁伟锋, 阮文娟, 章应辉, 南晶, 朱志昂. 化学学报, **2006**, *64*(6): 475]
- Hu, G. H.; Ruan, W. J.; Zhang, Y. L.; Han, H.; Zhu, Z. A. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, *19*(4): 320 [胡国航, 阮文娟, 张玉玲, 韩华, 朱志昂. 物理化学学报, **2003**, *19*(4): 320]
- Bellamy, L. J. *Trans. Huang, W. H.; Nie, C. S. The infrared spectra of complex molecules*. Beijing: Science Press, 1975: 49-80 [L. J. 贝米拉著. 复杂分子的红外光谱. 黄维垣, 聂崇实译. 北京: 科学出版社, 1975: 49-80]
- Li, H. *Coordination chemistry*. Beijing: Chemical Industry Press, 2006, 176-195 [李晖. 配位化学. 北京: 化学工业出版社, 2006, 176-195]
- Jin, D. M.; Zhu, W. X. *Research methods in coordination chemistry*. Beijing: Science Press, 1996, 1-121 [金斗满, 朱文祥. 配位化学研究方法. 北京: 科学出版社, 1996: 1-121]
- Downing, R. S.; Urbach, F. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*: 5977