

## 应用电子圆二色光谱方法确定手性金属配合物的绝对构型

章 慧\*

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 与电子能级跃迁相关的电子圆二色(ECD)光谱因其研究对象宽泛, 与涉及振动能级的振动圆二色(VCD)光谱互补, 已成为应用于手性立体化学研究的集成手性光谱的主流表征手段。本文概述了确定手性金属配合物绝对构型的三种主要方法, 详细介绍了ECD光谱法在确定手性金属配合物绝对构型中的应用, 其中着重强调了激子手性方法, 并对集成手性光谱学未来的发展趋势做出了展望。

**关键词:** 电子圆二色谱; 配位立体化学; 绝对构型关联; 激子手性方法; 集成手性光谱  
**中图分类号:** G64; O6

## Application of Electronic Circular Dichroism Spectroscopic Methods in Determination of Absolute Configuration of Chiral Metal Complexes

ZHANG Hui\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

**Abstract:** Electronic circular dichroism (ECD) spectroscopy related to electron transition energy levels has become a mainstream characterization mean of the comprehensive chiroptical spectroscopy in the study on chiral stereochemistry, because of its wider research objects and mutual complementarity with vibrational circular dichroism (VCD) spectroscopy involving vibrational energy levels. In this paper, three main methods of determination of absolute configuration of chiral metal complexes are summarized. ECD spectroscopic methods are described in detail, among them exciton chirality method is emphasized. Additionally, this review points out the developing trend of the comprehensive chiroptical spectroscopy in the future.

**Key Words:** Electronic circular dichroism; Coordination stereochemistry; Absolute configuration correlation; Exciton chirality method; Comprehensive chiroptical spectroscopy

当平面偏振光在一个手性物质中传播时, 组成平面偏振光的左右圆偏振光不仅传播速度不同, 而且被吸收的程度也不相等。前一性质在宏观上表现为旋光性, 后一性质被称为圆二色(Circular Dichroism, CD)性。因此, 当一个手性化合物在紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)波段具有特征电子跃迁吸收时, 旋光性和圆二色性是手性分子对偏振光的作用同时表现出来的两个相关现象, 得到的电子圆二色(ECD)和旋光色散(ORD)光谱可以用于手性分子立体结构的测定<sup>[1-7]</sup>。

在UV-Vis-NIR区测定手性物质的ECD谱, 通过与X射线单晶结构分析数据关联, 并且与量化计算拟合的理论ECD谱比对, 可预测手性分子的绝对构型(Absolute Configuration, AC); 亦可确定生物

\*通讯作者, Email: huizhang@xmu.edu.cn

基金资助: 国家基础科学人才培养基金(J1310024); 国家自然科学基金(21273175, 20973136, 20773098)

大分子和有机化合物的手性构象(Conformation), 还可用于探究药物小分子与蛋白作用的模式, 提供手性识别和不对称催化等有关反应机理的信息。目前ECD谱已经在有机化学、配位化学、金属有机化学、化学生物学、药物化学、生命科学、材料科学和分析化学等领域得到广泛应用。

## 1 确定手性金属配合物绝对构型的方法

研究手性探针或手性化合物对映体拆分过程中的手性识别、药物或其他生物活性化合物的立体选择性作用、手性化合物的外消旋转化、手性化合物之间的化学转化以及不对称催化合成机理等都需要了解手性化合物的绝对构型, 才能正确阐明它们的作用模式。因此, 在立体化学研究中, 确定手性化合物的绝对构型是十分重要的。虽然早在19世纪中叶, 巴斯德就提出并实现了用多种拆分方法(包括自发拆分)将外消旋体离析为两个对映异构的镜像组分, 但是人们并不知道被拆分对映体的真实绝对构型。直到1951年土耳其化学家Bijvoet等<sup>[9]</sup>首次用反常X射线衍射法(Anomalous X-ray Diffraction)确定了(+)-酒石酸钠铷盐的绝对构型, “绝对构型”才有了真实的内容。

必须指出, 对于手性化合物在溶液中的构型或构象测定, 并没有像X射线单晶衍射或固体手性光谱那样的直接方法可被应用, 近年来兴起的集成手性光谱学(包括ORD、ECD、VCD和CPL(圆偏振发射)等实验谱及其相关的理论计算)方法通常是在溶液状态下确定手性化合物绝对构型的唯一手段<sup>[9,10]</sup>。

所谓集成手性光谱, 既包含ECD和VCD等不同手性光谱技术, 亦包括同一手性光谱中采用的不同测试方法, 甚至囊括与之相关的联用技术, 例如, 将通用的溶液手性光谱测试法扩展到固体测试(以方便溶液结构与晶体结构测试结果的间接关联)<sup>[10,11]</sup>, 将ECD或VCD光谱测试与电化学工作站联用<sup>[12]</sup>等。而与电子能级跃迁相关的ECD光谱因其研究对象宽泛, 与涉及振动能级的VCD光谱互补, 已成为应用于手性立体化学研究的集成手性光谱的主流表征手段<sup>[10]</sup>。

### 1.1 确定手性配合物绝对构型的三种方法

确定手性化合物绝对构型的方法主要有三种: X射线衍射法、ECD光谱法和VCD光谱法。目前在手性配位立体化学研究领域应用集成手性光谱方法, 主要采用结合单晶结构分析的固体和溶液ECD和VCD光谱联用技术, 以及相关的理论计算。

#### 1.1.1 X射线衍射法

X射线单晶衍射法是可以直接测定手性化合物绝对构型的可靠方法, 并通过用SHELX-L程序所提供的Flack参数判断所得结果是否正确。由于不依赖于其他方法, X射线衍射法确定的结果可以作为权威的仲裁; 尤其对于某些不能与已知绝对构型的“标准物”(指已被X射线衍射法确定绝对构型的参比物)关联的手性化合物, 该方法是能直接确定其绝对构型的唯一可靠方法。但这一方法要求被测手性配合物必须形成质量优良的单晶或能够容易地转变为可结晶的化合物。

#### 1.1.2 ECD光谱法

可通过比较一个手性配合物与具有类似结构(包括类似的立体和电子结构)的已知绝对构型(通过X射线衍射法确定)的基准配合物在对应的电子吸收带范围内的Cotton效应(Cotton Effect, CE)来确定其绝对构型, 因此利用ECD光谱的Cotton效应关联法可以确定手性配合物的绝对构型。

目前主要采用ECD光谱中的三类Cotton效应来关联手性配合物的绝对构型: 其一是基于配合物中心金属的电子跃迁(Metal-Centered Transition, MCT)产生的Cotton效应<sup>[1]</sup>, 要求被关联合物的中心金属具有相同的 $d-d$ 或 $f-f$ 跃迁性质, 因此只有与基准物的电子结构和跃迁始终态相同且结构类似(甚至对配位螯环的元数都有严格要求)的配合物才可以被关联, 应用范围较窄; 其二是基于配体的跃迁(Intraligand Transition (ILT), 或Ligand-Centered Transition (LCT))产生的Cotton效应, 由于ILT受中心金属性质影响小, 且通常落在与MCT不同的波长范围, 因此可用于关联具有相同配位立体结构的单

核手性配合物<sup>[13-15]</sup>或某些寡聚配合物<sup>[16-22]</sup>的绝对构型；第三类是基于金属与配体之间的电荷转移跃迁(MLCT或LMCT)，这类谱带通常位于可见区，例如某些低自旋Fe(II)和Ru(II)配合物<sup>[15,16]</sup>。

在基于ILT的手性配合物绝对构型关联法中，最常用的是激子手性方法<sup>[1,23-26]</sup>，它以严格的理论计算为基础，被广泛用于确定具有双生色团或多生色团的有机化合物和手性配合物的绝对构型。对一个单核配合物而言，激子手性耦合是指：当配合物内界的两个(或更多)相同或相似的强生色团在空间位置上邻近且处于一个刚性的手性环境中，其电子跃迁偶极矩便会产生相互作用使得激发态能级发生分裂，称为激发态耦合作用。由于手性激发态耦合产生的ECD光谱一般在紫外区配体强生色团的 $\lambda_{\max}$ 处(称为交叉点)裂分为两个符号相反的ECD信号，即发生激子裂分(亦称Davydov裂分)；位于长波处的信号称为第一CE，位于短波处的信号称为第二CE。如图1所示，正手性激子裂分样式(+/-)的第一CE为正，第二CE为负；负手性激子裂分样式(-/+)与之相反。对于含联吡啶、邻菲咯啉、 $\beta$ -二酮等经典配体的单核手性过渡金属和稀土配合物而言，正手性裂分样式对应 $\Lambda$ 构型，反之则为 $\Delta$ 构型。通常，由于近旁ECD生色团的干扰，位于紫外区的一对激子裂分峰并不一定呈理想的对称形式(称之为不典型激子裂分样式)。

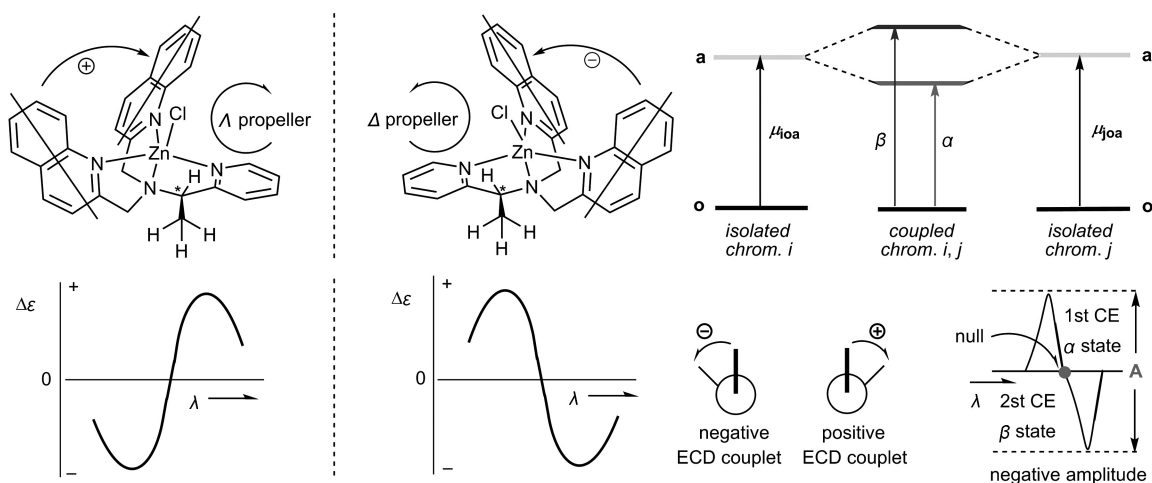


图1 激子手性方法中有关概念的示意图<sup>[24,25]</sup>

在实际运用中，正确选择并确定两个生色团电子跃迁偶极矩矢量的方向是至关重要的。两个生色团可以是相同的简并体系，也可以是相似或不简并体系。该方法也可用于含三个或三个以上生色团的手性分子，甚至可用于两个生色团并不存在于同一个分子中的体系(此时应该仔细区别分子内和分子间的激子相互作用<sup>[26-28]</sup>，否则会得出错误的指认)，因此已被广泛用于测定具有双生色团或多生色团的各种有机化合物和无机配合物的绝对构型。

激子手性方法是以严格的理论计算为基础的非经验方法。在应用激子手性方法时，为了得到满意的分析结果，须满足和注意如下几点：(1) 发生激子相互作用的两个(或更多) $\pi$ - $\pi^*$ 跃迁或其他生色团具有强吸收，且其 $\lambda_{\max}$ 尽可能相互靠近并远离其他强吸收；(2) 相关生色团的电子跃迁偶极矩矢量方向应当是确定的；(3) 被测手性化合物的空间构型和构象确定，结构刚性；(4) 生色团之间分子轨道的交叠和共轭作用可以忽略；(5) 可用于单核配合物分子内激子手性的关联规则不一定适合于多核配合物体系<sup>[26-28]</sup>和固态手性光谱测试样品<sup>[29,30]</sup>，它们可能存在着特殊的分子间相互作用。

必须指出，对一些新颖手性配合物或功能材料的手性立体化学研究，ECD光谱仍存在一定缺陷。例如：对于一些不存在UV-Vis-NIR吸收的ECD生色团或在该区域吸收很弱的手性化合物(例如某些含胺羧络合剂的手性稀土配合物等)或一些不存在重原子(只含C、H、N原子)的手性有机化合物，

人们难以应用X射线单晶衍射关联ECD光谱的方法来确定其手性立体化学结构；而对于某些手性发光材料(例如有机、无机或无机-有机杂化的手性发光化合物)的激发态手性光学性质研究，只能用于基态手性结构检测的ECD光谱方法显然不能胜任。

### 1.1.3 VCD光谱法

与X射线衍射法和ECD光谱法相比，近年来发展的VCD光谱的最大优势，是不需要分子中含有UV-Vis-NIR生色团和重原子，几乎所有的手性分子在红外区都有振动吸收，可能产生相应的VCD信号。因此，通过实验VCD谱与结合构象搜索、量化计算拟合的理论VCD谱比对，可指认手性分子的绝对构型，特别在含有多手性中心的有机化合物绝对构型确定方面，VCD有其独到之处。

## 2 ECD光谱法在确定手性配合物绝对构型中的应用

### 2.1 采用d-d跃迁关联法确定经典八面体配合物的绝对构型

如前所述，对于一些比较简单的手性配合物，可以通过测定它们的ORD和ECD谱，来探究它们的电子光谱(例如产生吸收峰的原因，微观分子轨道能级次序等)，以及关联它们的绝对构型。应用Cotton效应指定手性配合物绝对构型的一般规律是：如果具有类似结构(立体结构、配位环境和电子结构)的二个不同的手性配合物在对应的电子吸收带范围内有相同符号的Cotton效应，则二者具有相同的绝对构型。对一系列含五元环双齿配体 $[\text{Co}(\text{AA})_3]$ 类配合物的晶体圆二色谱的研究表明，它们一般都符合下列经验规律：凡在低能端第一个吸收带的长波部分出现正ECD峰的都属于 $\Lambda$ 绝对构型，出现负ECD谱带的为 $\Delta$ 绝对构型。这个经验规律也适用于大多数具有五元螯环的 $d^6$ (低自旋)或 $d^3$ 配合物，它们的绝对构型都用反常X射线衍射方法证实过。

例如，具有相似内界的 $(+)\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 和 $(+)\text{-}[\text{Co}(l\text{-pn})_3]^{3+}$ 在对应的电子吸收带范围内有相同符号的Cotton效应(图2)，它们在长波处的第一个吸收峰均为正值，它们的绝对构型应相同。而 $(+)\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的绝对构型已被反常X射线衍射法确定为 $\Lambda$ 构型，以它为标准就可以应用上述经验规律通过比较ECD光谱曲线，来指定和关联其他相关Co(III)配合物的绝对构型。

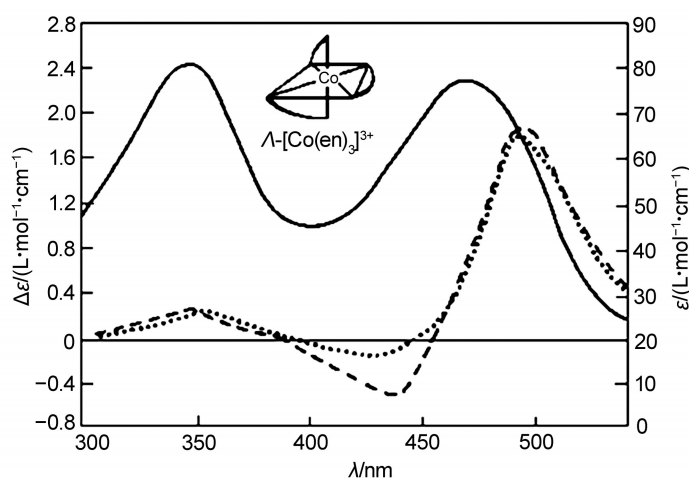


图2  $\Lambda$ -(+)- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的UV-vis(—)和ECD光谱(·····)以及(+)- $[\text{Co}(l\text{-pn})_3]^{3+}$ 的ECD光谱(---)  
正上方的立体结构图表示已被反常X射线衍射确定的 $\Lambda$ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 的绝对构型

### 2.2 采用激子手性方法确定配合物的绝对构型

倘若我们暂时不能获取已确定晶体结构的“标准配合物”作为关联绝对构型的参照，则必须根据不同类型的待测手性配合物的立体结构和电子跃迁性质来精准选取合适的基准物或建立有代表性

的手性分子模型。这种合理选择的标准必须建立在对配位立体化学和手性配合物ECD生色团的深刻认识 and 准确把握的基础上<sup>[1]</sup>, 例如, 在经典配位立体化学研究中, 人们通常会选择具有在紫外区基于配体自身强 $\pi-\pi^*$ 跃迁的激子耦合生色团, 以及在可见区和近紫外区的基于 $d-d$ 跃迁(或荷移跃迁)生色团的“两参”(Dual-reference, 或称“双生色团”), 甚至“多参”(Multi-reference, 或称“多生色团”)绝对构型的参照配合物。若能将位于不同波段且互不干扰的两个或更多特征ECD生色团结合起来指定绝对构型, 互相印证, 则可使绝对构型预测和关联更具有可靠性。

对于严格地与 $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>具有相似内界的 $\Delta$ -或 $\Lambda$ -[Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>的绝对构型关联, 也可以作类似的讨论<sup>[1,31]</sup>。如图3所示, 由于拆分所得(+)-[Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>的ECD光谱在长波处的第一个吸收峰(490 nm)呈现正Cotton效应, 该配合物可被指认为 $\Lambda$ -绝对构型。如果仅仅根据 $d-d$ 跃迁为特征的ECD光谱来分析, 我们很难将 $\Lambda$ -[Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>与其他手性[M(phen)<sub>3</sub>]<sup>n+</sup>(M<sup>n+</sup> = 第一过渡系金属离子)配合物的绝对构型进行关联, 这是因为虽然它们都具有D<sub>3</sub>对称性, 但它们的中心金属不同, 一般不具备“相似的内界”和等价 $d-d$ 跃迁光谱性质。此外, 对于第二、三过渡系金属配合物, 它们的 $d-d$ 跃迁通常被荷移跃迁所掩盖, 在可见区出现的吸收峰可能起因于荷移跃迁而不是 $d-d$ 跃迁, 同样也不能用可见区的 $d-d$ 跃迁特征吸收来关联其绝对构型, 因此就必须采用其他关联方法。我们注意到, 在 $\Lambda$ -[Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>的ECD光谱紫外区出现了一对明显的激子裂分峰, 位于280 nm附近是一个很强的正CE, 而位于265 nm附近是一个负CE, 即相当于1.1.2小节中的激子手性概念所描述的正手性激子裂分样式, 因此, 根据此激子指纹特征也能确定(+)-[Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>的绝对构型为 $\Lambda$ 。在这个实例中,  $\Lambda$ -[Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>就是兼具 $d-d$ 跃迁和激子耦合生色团的“双指纹生色团”配合物。

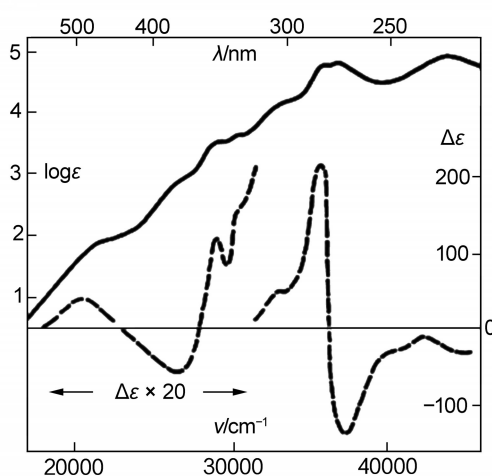


图3  $\Lambda$ -(+)-[Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>的UV-vis(上)和ECD(下)光谱<sup>[31]</sup>

已有研究表明, 除了以上提及的联吡啶、邻菲咯啉、 $\beta$ -二酮等经典双齿配体外, 其他可以产生强 $\pi-\pi^*$ 跃迁的双齿配体, 如邻苯二酚(catecholate)<sup>[32]</sup>、邻苯酚胺(*N*-phenyl-*o*-iminobenzoquinone)<sup>[33]</sup>、联吡咯啉(dipyrrin)<sup>[13,26]</sup>、亚胺基吡啶(imino-pyridine)<sup>[14-22]</sup>、亚胺基咪唑(imino-imidazole)<sup>[34]</sup>、吡啶基苯并咪唑(pyridyl-benzimidazole)<sup>[35]</sup>、8-羟基喹啉(8-hydroxy-quinoline)<sup>[36]</sup>等衍生物形成的双螯合或三螯合型八面体配合物以及具有类似八面体结构基元的手性双核三螺旋<sup>[15-18]</sup>和四面体金属笼配合物<sup>[19-22,32,34]</sup>, 都可能在紫外或可见区的ECD光谱产生特征激子裂分峰, 据此可确定相关络合物的绝对构型。其中部分配体及手性金属配合物的八面体结构基元如图4所示。

在图4所示的手性配合物中, 含有被称为“半卟啉”配体CO<sub>2</sub>H-dp(苯甲酸取代的联吡咯啉)的手性[Co(CO<sub>2</sub>H-dp)<sub>3</sub>]是一个特例。不同于联吡啶、邻菲咯啉、 $\beta$ -二酮等配体在紫外区产生的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸

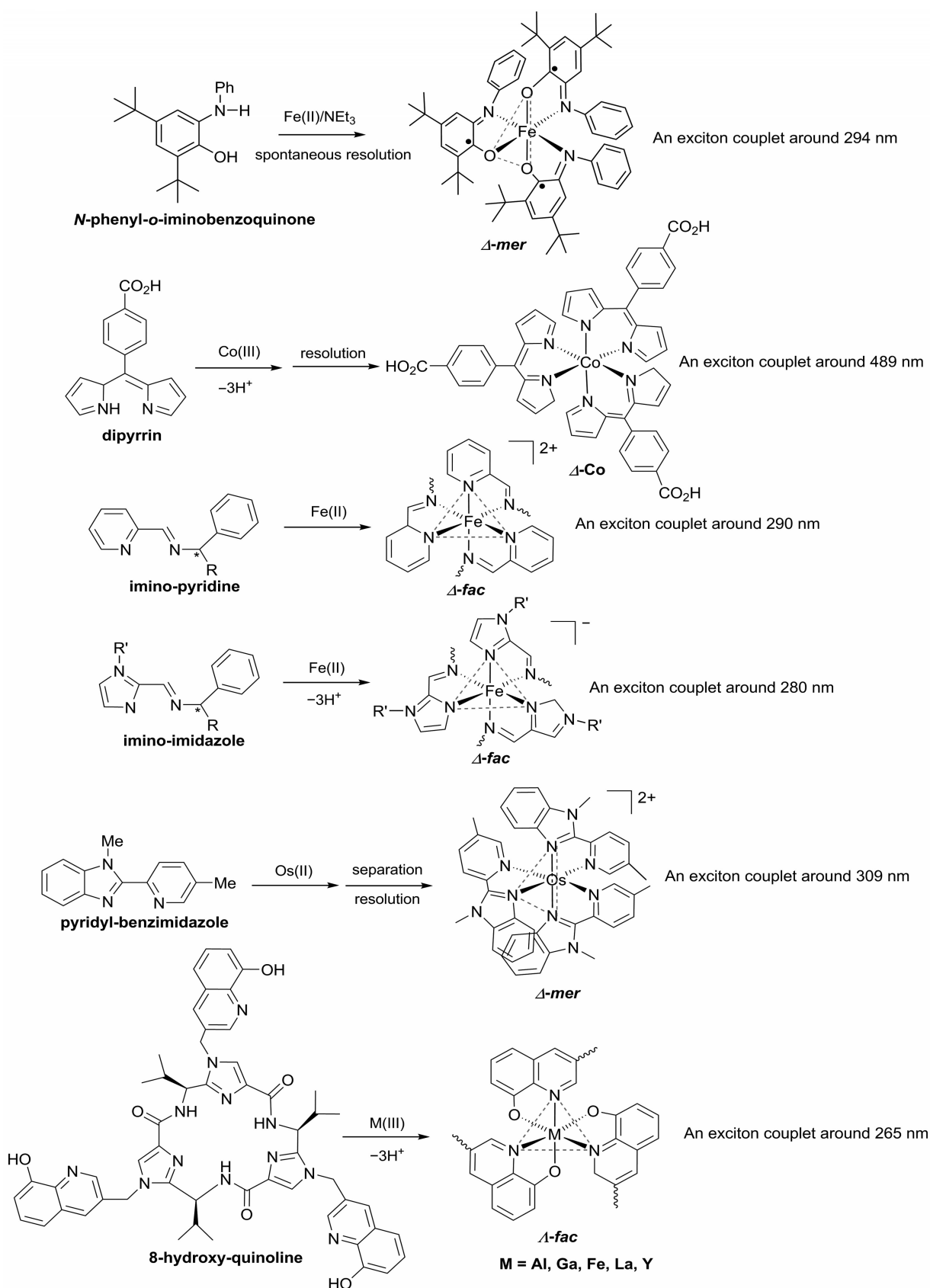


图4 具有强 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁生色团的配体及其八面体金属配合物<sup>[13,26,33-36]</sup>

收,  $\text{CO}_2\text{H-dp}$  配体自身的强  $\pi-\pi^*$  跃迁 ( $\epsilon > 20000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 发生在可见区, 且不受跃迁能相近的其他生色团的干扰, 使其成为说明激子耦合效应的模型配体。当  $\text{CO}_2\text{H-dp}$  形成三螯合型配合物时, 分子中相邻的三个  $\text{CO}_2\text{H-dp}$  配体的强  $\pi-\pi^*$  跃迁生色团之间会发生激子耦合作用, 使得激发态能级发生较大的分裂, 因此在其吸收光谱(图 5A)中,  $\pi-\pi^*$  跃迁吸收峰的裂分(Davydov Splitting)清晰可见, 相应的激子裂分双信号则分别出现在可见区的 515 和 468 nm 处, 其交叉点在 490 nm 处(图 5B),  $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{CO}_2\text{H-dp})_3]$  的激子裂分样式为正手性,  $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{CO}_2\text{H-dp})_3]$  的为负手性<sup>[13,26]</sup>。从此例可以看出, 当激子相互作用很强导致较大的 Davydov 裂分时, ECD 激子裂分的交叉点并不一定与相应吸收光谱的最大吸收峰对应, 而是分别对应两个相邻的吸收峰, 在确认激子耦合作用时最好辅以理论计算或通过晶体结构分析来佐证。

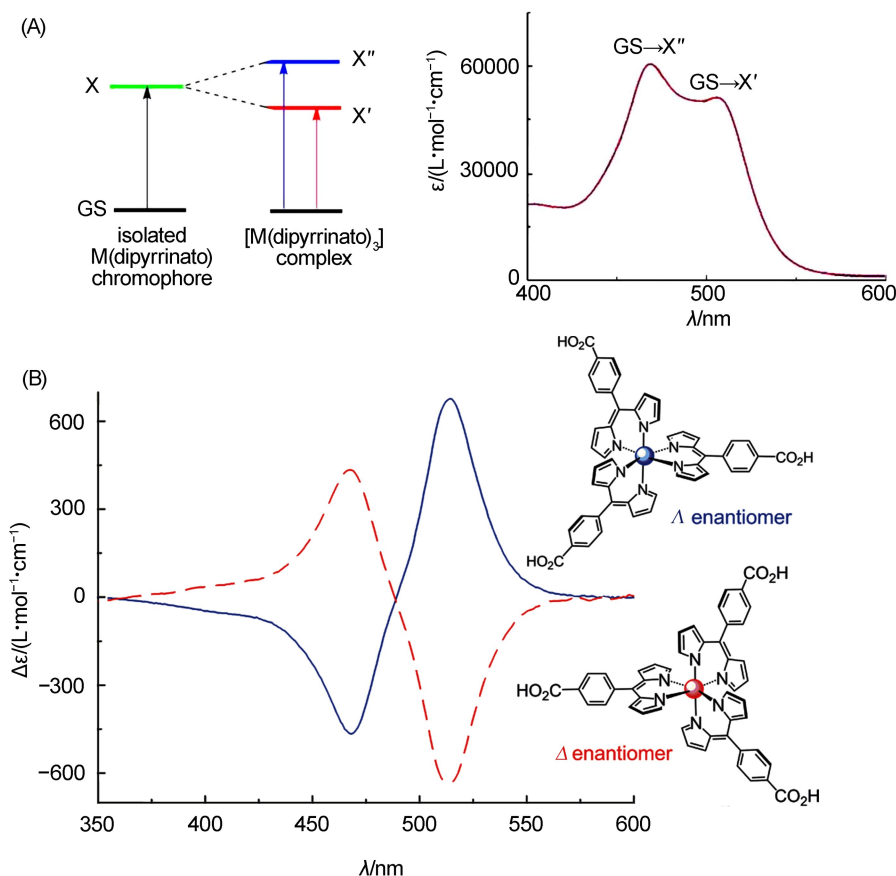


图5 手性 $[\text{Co}(\text{CO}_2\text{H-dp})_3]$ 配合物的激子裂分示意图及其UV-vis和ECD光谱<sup>[13,26]</sup>

(A) 由于激子耦合,  $[\text{Co}(\text{CO}_2\text{H-dp})_3]$ 中相邻的三个  $\text{CO}_2\text{H-dp}$  配体发生激发态能级分裂, 在可见区呈现两个吸收峰;

(B)  $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{CO}_2\text{H-dp})_3]$ (实线)和  $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{CO}_2\text{H-dp})_3]$ (虚线)在DMSO溶液中的ECD光谱

类似地, 通过手性2,6-二酰胺基吡啶衍生物三齿配体的螯合形成的九配位稀土配合物结构基元<sup>[37]</sup>(图6), 例如双核三螺旋<sup>[38]</sup>和四面体笼<sup>[39]</sup>稀土配合物在紫外区的激子裂分样式(图7和图8), 也被用于确定其绝对构型。如图6所示, 特定结构的手性2,6-二酰胺基吡啶衍生物可以手性选择性地螯合Eu(III)离子, 分别形成单核、双核和四核配合物, 研究中发现, 当该类配体上的手性碳为R构型时, 一般优先形成 $\Lambda$ -构型的Eu(III)配合物, 反之, 则优先形成 $\Delta$ -构型的Eu(III)配合物。但由于单核手性稀土配合物为活性配合物(在溶液中易发生差向异构化, 产生金属中心手性相反的非对映异构混合物), 唯有能被“锁住”金属中心手性的双核三螺旋和四面体笼稀土配合物, 才可以测得其溶液ECD光谱的激

子裂分现象(图7和图8)。而对于含 $\beta$ -二酮的非对映异构纯单核稀土配合物而言,除非为特殊的金属中心手性被“锁住”的结构<sup>[40]</sup>,否则其ECD激子裂分现象只能在固态下被观察到<sup>[41,42]</sup>。

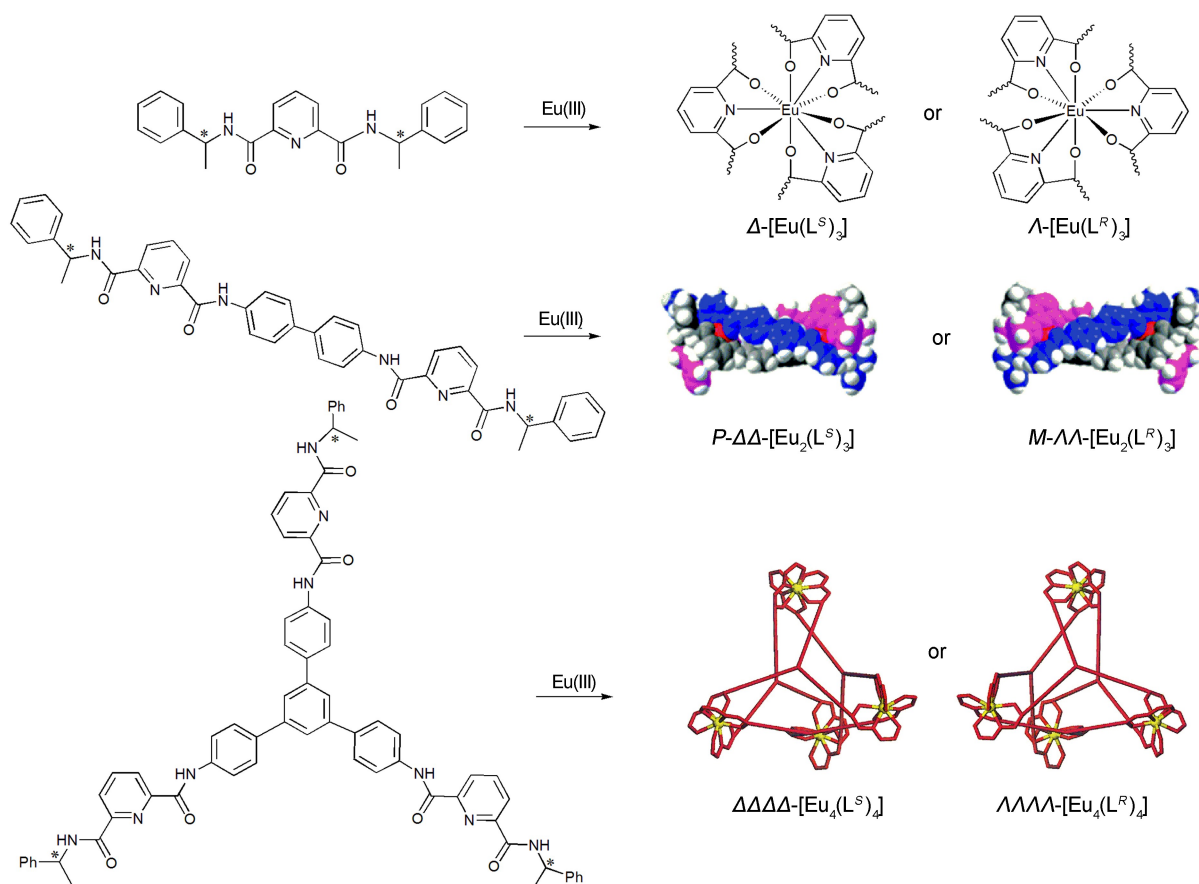


图6 手性2,6-二酰胺基吡啶衍生物及其Eu(III)配合物<sup>[37-39]</sup>

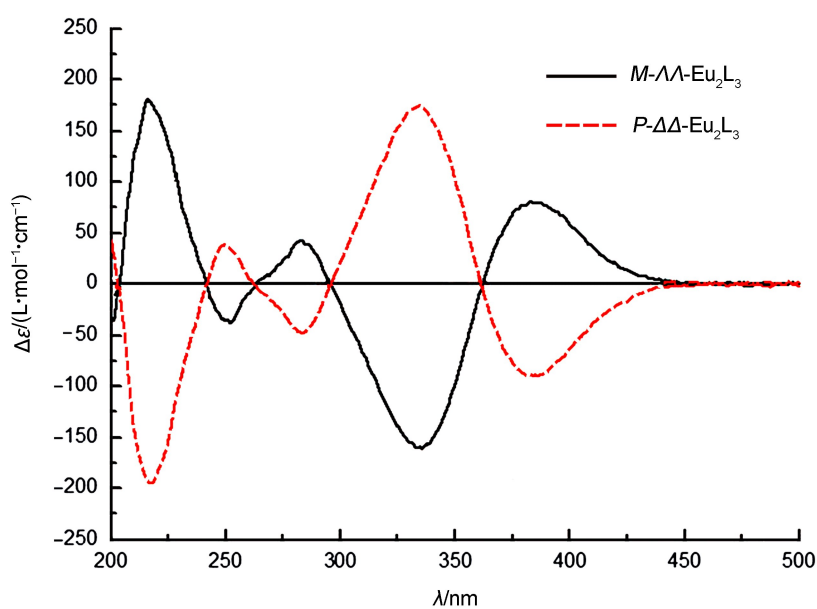


图7 手性2,6-二酰胺基吡啶衍生物配位的 $M_2L_3$ 型双核三螺旋Eu(III)配合物的溶液ECD光谱<sup>[38]</sup>



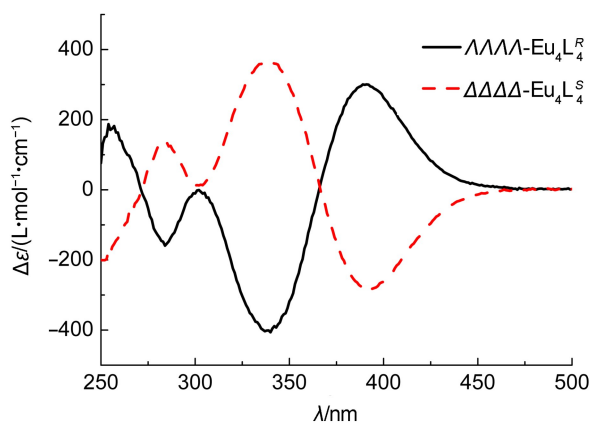


图8 手性2,6-二酰胺基吡啶衍生物配位的M<sub>4</sub>L<sub>4</sub>型四面体Eu(III)笼的溶液ECD光谱<sup>[39]</sup>

由图7和图8的比较可知,在配位内界相似的情况下,当寡聚配合物中具有同手性的配位基元所含ECD生色团之间不存在相互干扰时,则其ECD光谱的信号具有加合性,例如,在320–450 nm波段,四面体Eu(III)笼配合物的ECD信号强度大致是双核三螺旋Eu(III)配合物ECD信号的两倍。

在具有同手性金属中心(具有*T*对称性)的四面体笼配合物中,当4个角顶配位单元上配体的强生色团之间不发生相互干扰时,激子手性方法亦适用于对其绝对构型的指认<sup>[19–22,33]</sup>。例如, Raymond等<sup>[33]</sup>曾采用激子手性方法对拆分所得四面体Ga(III)笼配合物的绝对构型进行了指认(图9)。

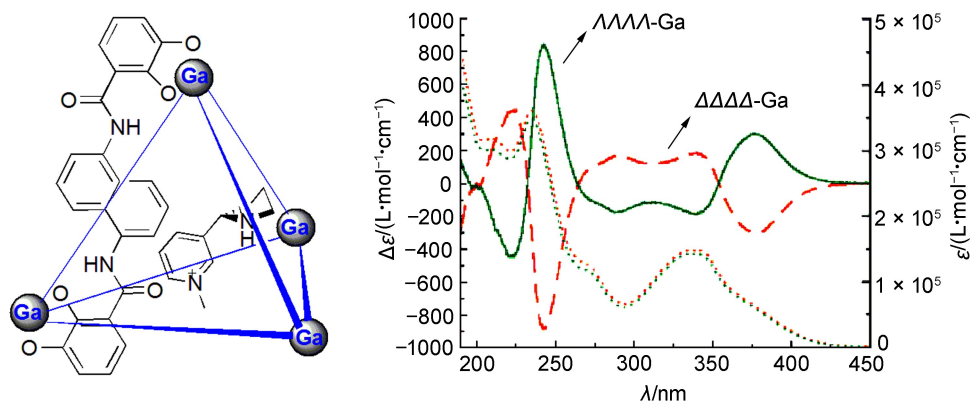


图9 采用激子手性方法指认四面体Ga(III)笼配合物的绝对构型<sup>[32]</sup>

### 2.3 采用荷移跃迁关联法确定八面体和平面正方形配合物的绝对构型

一般而言,使得手性金属配合物的生色团(*d-d*、*f-f*、 $\pi-\pi^*$ 、荷移跃迁或价态电荷转移跃迁(Intervalence Charge Transfer, IVCT))产生ECD信号的手性来源主要有4种<sup>[5,43,44]</sup>:超分子(寡聚)配合物的构型效应(包括超分子螺旋手性*P*和*M*)、配合物单元构型(金属中心或配位多面体的手性 $\Delta$ 和 $\Lambda$ )效应、配位螯环构象( $\delta$ 和 $\lambda$ )效应和邻位效应(Vicinal Effect, *R*和*S*)<sup>[45–47]</sup>;一般而言,它们对于旋转强度(可近似正比于ECD谱中Cotton效应的强弱)的贡献依次减小。迄今第一种效应已有实例报道,其中位于不同(单核)单元生色团之间的核间(Internuclear)相互作用值得关注<sup>[27,28]</sup>;而在*d-d*跃迁、配体自身的 $\pi-\pi^*$ 跃迁和荷移跃迁中呈现第二种效应的ECD谱通常直观明晰,易于被初学者理解,经常被用来直接关联单核手性配合物的绝对构型。在4种效应中最难被诠释的是后两者<sup>[5]</sup>,通常将邻位效应只限于配体的手性中心(包括螯环上的手性碳、手性配位氮或磷原子)对邻近的生色团引发Cotton效应的作用,而将因配体折叠产生的手性构象作为第三种效应来考虑,但是,在很多情况下,这两种效应密切相关且存在加

合性, 难以区分。

对于手性配合物而言, 大多数基于IL电子跃迁的激子裂分信号出现在紫外区, 可能受到附近其他生色团的干扰, 在某些情况下难以用激子手性方法来确定其绝对构型。这时可以考虑在可见区和近紫外区的基于 $d-d$ 跃迁(或荷移跃迁)的“双生色团”或“多生色团”来关联其绝对构型。

### 2.3.1 采用荷移跃迁关联法确定八面体配合物的绝对构型

当亚胺基吡啶基团与 $\text{Fe}^{2+}$ 双齿配位时, 可分别形成具有八面体结构基元的单核、双核三螺旋和四面体笼配合物<sup>[14-22]</sup>, 它们的配位立体结构和相应的ECD光谱如图10-12所示。

由图10-12可见, 对于拆分或手性选择性合成的手性亚胺基吡啶- $\text{Fe}(\text{II})$ 配合物或其寡聚物, 在紫

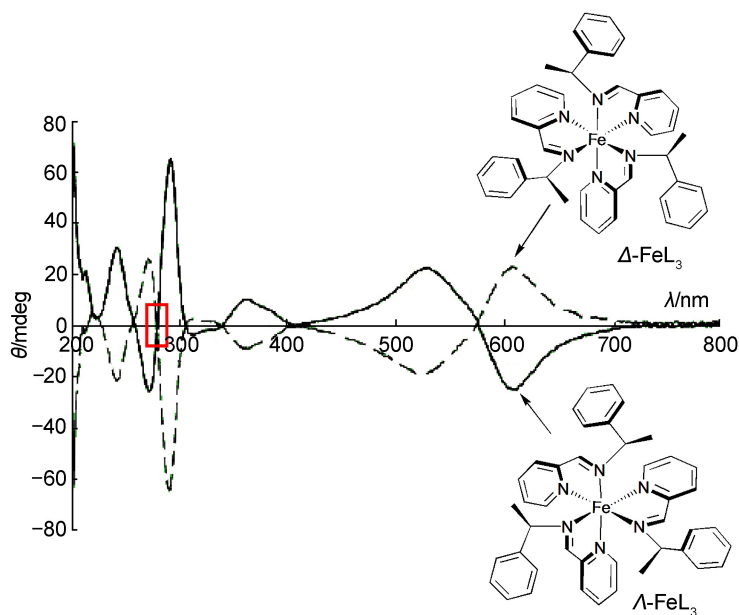


图10 亚胺基吡啶- $\text{Fe}(\text{II})$ 单核配合物的ECD光谱<sup>[14]</sup>

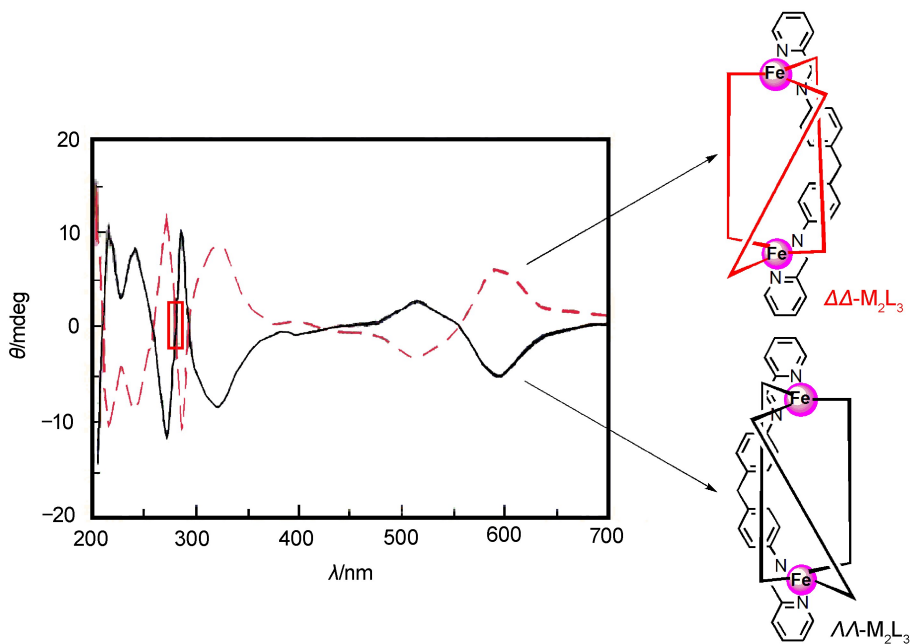


图11 亚胺基吡啶- $\text{Fe}(\text{II})$ 双核三螺旋配合物的ECD光谱<sup>[17]</sup>

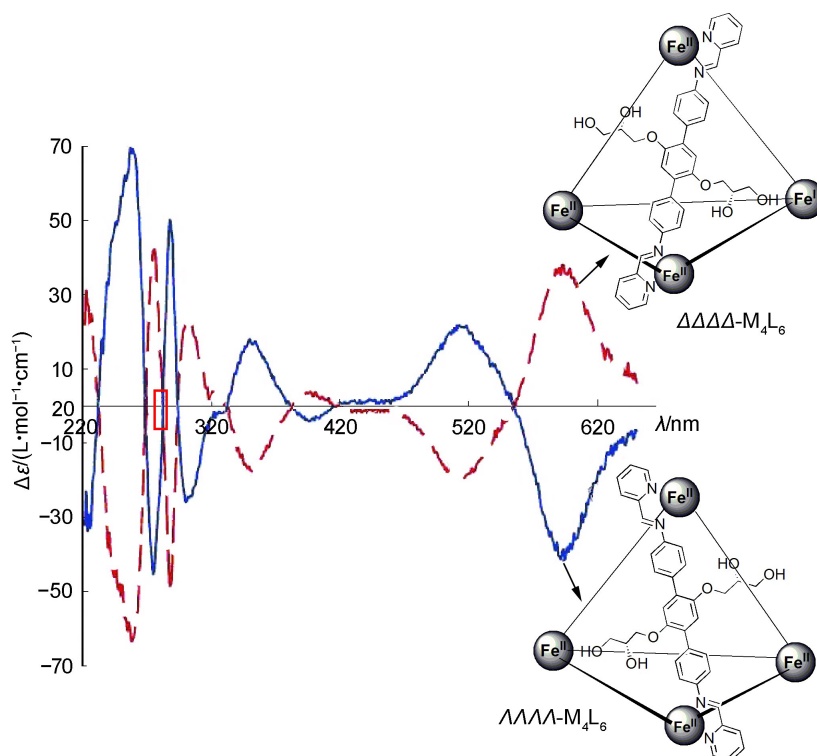


图 12 亚胺基吡啶-Fe(II)四面体笼配合物的ECD光谱<sup>[21]</sup>

外可见光区可以观察到丰富的ECD信号,通常具有“多生色团”的指纹特征:350–700 nm波段的ECD峰由MLCT引起,350 nm以下主要为配体内电子跃迁的ECD信号。

根据跃迁类型,可将这一系列配合物的ECD峰分成几类:

(1) 350–700 nm之间的MLCT跃迁主要包含三个ECD吸收峰。虽然长波处的第一和第二吸收峰有形如激子裂分的样式,但由于不具备激子耦合所必须合适对称性亦或偶极强度<sup>[15]</sup>,该波段的一对ECD信号并不能作为独立的激子裂分样式来确定金属中心的绝对构型。然而,根据理论分析以及经验规则<sup>[15,16]</sup>,又可以把长波处第一ECD谱带的符号用于确定金属中心的绝对构型,即,对于低自旋手性亚胺基吡啶-Fe(II)配合物,当长波处第一ECD吸收带的符号为正时,为 $\Delta$ (或P螺旋),反之为 $\Lambda$ (或M螺旋)。此外,若在可见区的MLCT产生的ECD信号不受其他生色团的干扰,长波处第一个ECD吸收峰的强度( $\Delta\epsilon$ )可被用来直接或间接地确定配合物的光学纯度<sup>[15,19,20,22,48]</sup>;

(2) 280–320 nm处的谱带主要为IL跃迁,涉及亚胺-吡啶基团的 $\pi$ - $\pi^*$ 跃迁,三个(亚胺-吡啶)双齿螯合环绕金属中心呈螺旋桨状排列,满足激子耦合的条件,因此其ECD激子裂分样式常被用于确定这类配合物金属中心的绝对构型;

(3) 紫外区的其他ECD吸收峰,相比于MLCT和亚胺-吡啶基团的 $\pi$ - $\pi^*$ 跃迁,配体的其他生色团引起的Cotton效应比较复杂,并且各相邻生色团之间的信号还可能相互干扰,难以指认,在200 nm附近的ECD信号经常受到样品本身生色团性质、溶剂和仪器条件的限制而难以企及,通常不用它们来确定配合物的绝对构型或光学纯度,但在某些情况下这些ECD信号可作为关联其他相似配合物绝对构型的参考<sup>[48]</sup>。

### 2.3.2 采用荷移跃迁关联法确定手性平面四方席夫碱Ni(II)配合物的绝对构型<sup>[49,50]</sup>

与易发生较大四面体畸变的四配位[M(salen)](M = Zn(II)和Cu(II), salen = 水杨醛衍生物与二胺缩合所得四齿席夫碱配体)配合物相比,由手性1,2-丙二胺(pn)、*trans*-环己二胺(chxn)和1,2-二苯基乙二

胺(dpen)衍生的手性[Ni(salen)]类络合物通常具有较好的平面性, 在ECD光谱紫外区一般不易观察到[Ni(salen)]内界两个甲亚胺基的激子耦合现象(图13), 而在合适浓度下测得的可见区ECD信号则清晰简单不受干扰<sup>[1,49-51]</sup>。即便是一些经特殊设计的带有侧翼手性边缘基团(Endgroups)的螺旋型手性[Ni(salen)]衍生物<sup>[52]</sup>, 其发生四面体畸变程度仍很有限, 激子裂分峰亦难以显现, 因此就需要另辟蹊径通过ECD光谱其他波段呈现的Cotton效应对具有类似准平面结构的手性[Ni(salen)]的金属中心绝对构型做出指认。

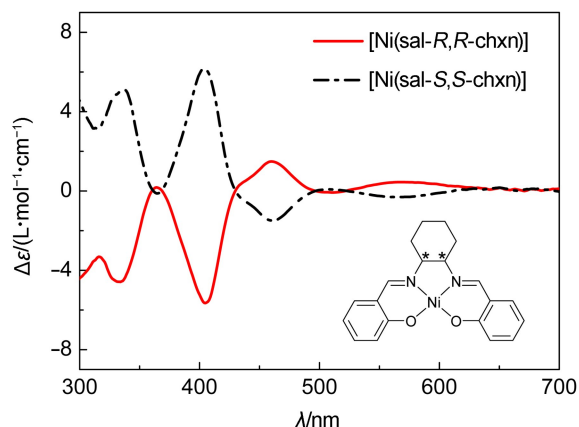


图13 一对手性[Ni(sal-chxn)]的甲醇溶液ECD实验谱<sup>[50]</sup>

对[Ni(sal-R,R-chxn)]的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液ECD光谱的计算结果表明<sup>[49,50]</sup>: 可见区第一个ECD吸收带主要是LMCT所致, 而不是通常认为的d-d跃迁<sup>[53,54]</sup>; [Ni(sal-R,R-chxn)]的绝对构型为Λλ(注意, 此处绝对构型的指认采用了Holm的命名法<sup>[49]</sup>), 其在可见区第一个ECD宽吸收带为正, 第二个为负。虽然Λλ-[Ni(hacp-S-pn)]在UV-vis区依次具有4个典型的ECD光谱指纹特征(图14): LMCT(500–600 nm)、π-π\*跃迁(400–450 nm)、第一激子裂分(交叉点在390 nm附近)、第二激子裂分(交叉点在230 nm附近)。但这种“多ECD生色团”的特征并非在一些手性[Ni(salen)]衍生物的ECD光谱中均同时出现, 因此建议, 将单核准平面型手性[Ni(salen)]衍生物在ECD光谱可见区第一色带的符号用于关联其金属中心的绝对构型和螯环构象。将此关联规则应用于其他具有“闭壳层”电子结构的非对称手性[Ni(salen)]和trans-[Co<sup>III</sup>(salen)L<sub>2</sub>]衍生物的绝对构型指认, 具有一定的普适性<sup>[49]</sup>。

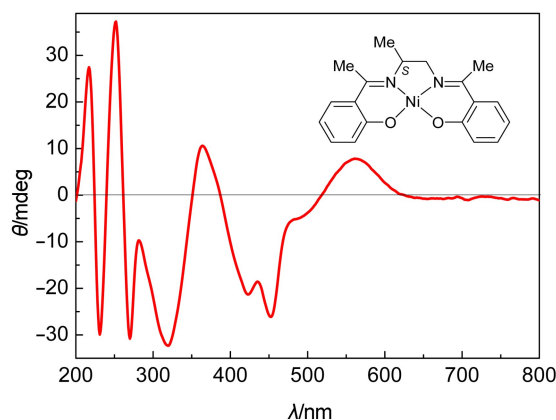


图14 Λλ-[Ni(hacp-S-pn)]的固体ECD光谱<sup>[49,50]</sup>

### 3 总结与展望

手性光谱学的研究与手性配位立体化学的发展向来密切相关。1895年法国物理学家Cotton<sup>[1]</sup>在研究Cu(II)和Cr(III)的酒石酸配合物水溶液的吸收光谱时,发现它们在可见光区呈现反常ORD和ECD现象,这就是后来被称为Cotton效应的一对现象。1955年Sato等<sup>[55]</sup>采用Bijvoet的反常X射线衍射法首次确定了配合物 $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>·NaCl·6H<sub>2</sub>O的绝对构型,该化合物的单晶ECD光谱的测定和电子跃迁分析及其与溶液ECD光谱的比较已经成为有关论著和教科书中的经典范例<sup>[1]</sup>。必须指出,随着近期ECD光谱仪和同步辐射光源的升级换代及其测试条件的不断优化,使得在真空紫外(140–185 nm)和近红外(780–1600 nm)区域获取ECD光谱成为可能,前者可以提供手性氨基酸等配体的丰富立体结构信息,而后者对揭示手性配合物中心金属的*d-d*、*f-f*或荷移跃迁的近红外ECD信号并将之应用于生命科学的检测领域具有重要意义。此外,从近年来报道的手性稀土配合物的集成实验手性光谱(ECD<sup>[56]</sup>、VCD<sup>[57]</sup>和CPL<sup>[58]</sup>)及其理论计算结果来看,采用集成的手性光谱技术远胜于单一手性光谱方法的应用,有后来居上的趋势。结合单晶结构分析,将ECD和VCD光谱联用技术应用于诠释手性席夫碱配合物的配位立体化学,可以让研究者同时获取配体的手性、螯环的构象、金属中心的绝对构型、分子的螺旋手性等精细的手性立体化学信息<sup>[9]</sup>。而在集成的手性光谱学研究中,ECD光谱基本原理和实验技术<sup>[59,60]</sup>以及手性配位立体化学理论都是笔者建议学习的必备基础知识。

### 参 考 文 献

- [1] 章 慧. 配位化学——原理与应用. 北京: 化学工业出版社, 2009: 259–311.
- [2] 王尊本. 综合化学实验. 北京: 科学出版社, 2003: 114, 151, 357.
- [3] Eliel, E. L.; Wilen, S. H.; Doyle, M. P. *Basic Organic Stereochemistry*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2001; pp 534–607.
- [4] 尤田肥. 手性化合物的现代研究方法. 合肥: 中国科技大学出版社, 1993: 224–304.
- [5] 金斗满, 朱文祥. 配位化学研究方法. 北京: 科学出版社, 1996: 254–301.
- [6] 叶秀林. 立体化学. 北京: 北京大学出版社, 1999: 236–285.
- [7] 游效曾. 配位化合物的结构与性质. 第2版. 北京: 科学出版社, 2012: 160–180.
- [8] Bijvoet, J. M.; Peerdeman, A. F.; van Bommel, A. J. *Nature* **1951**, *168*, 271.
- [9] Dezhahang, Z.; Poopari, M. R.; Cheramy, J.; Xu, Y. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (9), 4539.
- [10] 章 慧, 颜建新, 吴舒婷, 李 丹, 万仕刚, 丁 雷, 林丽榕. 物理化学学报, **2013**, *29* (12), 2481.
- [11] Ding, L.; Lin, L.; Liu, C.; Li, H.; Qin, A.; Liu, Y.; Song, L.; Zhang, H.; Tang, B. Z.; Zhao, Y. *New J. Chem.* **2011**, *35* (9), 1781.
- [12] Domingos, S. R.; Panman, M. R.; Bakker, B. H.; Hartl, F.; Buma, W. J.; Woutersen, S. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (3), 353.
- [13] Telfer, S. G.; Wuest, J. D. *Chem. Commun.* **2007**, *43* (30), 3166.
- [14] Howson, S. E.; Allan, L. E. N.; Chmel, N. P.; Clarkson, G. J.; van Gorkum, R.; Scott, P. *Chem. Commun.* **2009**, *45* (13), 1727.
- [15] Dagna, J. M.; Pescitelli, G.; Tran, L.; Lynch, V. M.; Anslyn, E. V.; Bari, L. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (9), 4398.
- [16] Khalid, S.; Rodger, P. M.; Rodger, A. J. *Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2005**, *28* (19), 2995.
- [17] Yu, H.; Wang, X.; Fu, M.; Ren, J.; Qu, X. *Nucleic Acids Res.* **2008**, *36* (17), 5695.
- [18] Hannon, M. J.; Meistermann, I.; Isaac, C. J.; Iomme, C. B.; Aldrich-Wright, J. R.; Rodger, A. *Chem. Commun.* **2001**, *37* (12), 1078.
- [19] Ousaka, N.; Grunder, S.; Castilla, A. M.; Whalley, A. C.; Stoddart, J. F.; Nitschke, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (37), 15528.
- [20] Castilla, A. M.; Ousaka, N.; Bilbeisi, R. A.; Valeri, E.; Ronson, T. K.; Nitschke, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (47), 17999.
- [21] Bolliger, J. L.; Belenguer, A. M.; Nitschke, J. R. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2013**, *52* (31), 7958.
- [22] Wan, S.; Lin, L. R.; Zeng, L.; Lin, Y.; Zhang, H. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (97), 15301.
- [23] Ziegler, M.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177* (1), 257.
- [24] Berova, N.; Bari, L. D.; Pescitelli, G. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (6), 914.
- [25] Canary, J. W. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (3), 747.
- [26] Telfer, S. G.; McLean, T. M.; Waterland, M. R. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (13), 3097.
- [27] Telfer, S. G.; Tajima, N.; Kuroda, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (5), 1408.
- [28] Tong, X. L.; Hu, T. L.; Zhao, J. P.; Wang, Y. K.; Zhang, H.; Bu, X. H. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (45), 8543.

- [29] Pescitelli, G.; Kurtan, T.; Flörke, U.; Krohn, K. *Chirality* **2009**, *21* (1E), E181.
- [30] Pescitelli, G.; Padula, D.; Santoro, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (3), 795.
- [31] Mason, S. F.; Norman, B. J. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1967**, *3* (8), 285.
- [32] Davis, A. V.; Fiedler, D.; Ziegler, M.; Terpin, A.; Raymond, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (49), 15354.
- [33] 赵 楠, 万仕刚, 陈成栋, 林以玘, 方雪明, 章 慧. 物理化学学报, **2013**, *29* (6), 1183.
- [34] Ren, D. H.; Qiu, D.; Pang, C. Y.; Li, Z.; Gu, Z. G. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (4), 788.
- [35] Riis-Johannessen, T.; Dupont, N.; Canard, G.; Bernardinelli, G.; Hauser, A.; Piguet, C. *Dalton Trans.* **2008**, *37* (28), 3661.
- [36] Ziegler, E.; Haberhauer, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, No. 20, 3432.
- [37] Hua, K. T.; Xu, J.; Quiroz, E. E.; Lopez, S.; Ingram, A. J.; Johnson, V. A.; Tisch, A. R.; de Bettencourt-Dias, A.; Straus, D. A.; Muller, G. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (1), 647.
- [38] Yeung, C. T.; Chan, W. T. K.; Yan, S. C.; Yu, K. L.; Yim, K. H.; Wong, W. T.; Law, G. L. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (3), 592.
- [39] Yan, L. L.; Tan, C. H.; Zhang, G. L.; Zhou, L. P.; Bünzli, J. C.; Sun, Q. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (26), 8550.
- [40] Lin, Y.; Zou, F.; Wan, S.; Ouyang, J.; Lin, L.; Zhang, H. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (22), 6696.
- [41] Lin, Y.; Wan, S.; Zou, F.; Wang, Y.; Zhang, H. *New J. Chem.* **2011**, *35* (11), 2584.
- [42] Zhou, N.; Wan, S.; Zhao, J.; Lin, Y.; Xuan, W.; Fang, X.; Zhang, H. *Sci China Ser B-Chem.* **2009**, *52* (11), 1851.
- [43] 章 慧, 林丽榕. 大学化学, **2011**, *26* (6), 8.
- [44] 章 慧, 林丽榕. 大学化学, **2012**, *27* (1), 1.
- [45] 苏晓玲, 王越奎, 王 炎, 贾 杰, 高小丽. 物理化学学报, **2011**, *27* (7), 1633.
- [46] Wang, A.; Wang, Y.; Jia, J.; Feng, L.; Zhang, C.; Liu, L. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (24), 5061.
- [47] Wang, Y.; Zhang, C. *Z. Naturforsch* **2014**, *69a*, 371.
- [48] 万仕刚. M<sub>4</sub>L<sub>6</sub>四面体笼的拆分、手性选择性合成及其手性光谱研究[D]. 厦门: 厦门大学化学系, 2015.
- [49] 章 慧, 曾丽丽, 王越奎, 曹 石, 郭 栋, 李 丹, 方雪明, 林丽榕. 物理化学学报, **2015**, *31* (12), 2229.
- [50] 曾丽丽. 手性N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>型席夫碱金属络合物的ECD光谱及其绝对构型关联[M]. 厦门: 厦门大学化学系, 2015.
- [51] Pasini, A.; Gullotti, M.; Ugo, R. *J. C. S. Dalton Trans.* **1977**, No. 4, 346.
- [52] Zhang, F.; Bai, S.; Yap, G. P. A.; Tarwade, V.; Fox, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (30), 10590.
- [53] Downing, R. S.; Urbach, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (20), 5861.
- [54] Dai, Y.; Katz, T. J. *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (5), 1274.
- [55] Saito, Y.; Nakatsu, K.; Shiro, M.; Kuroya, H. *Acta Cryst.* **1955**, *8* (Part 11), 729.
- [56] 林以玘. 手性 $\beta$ -二酮铜系络合物的配位立体化学[D]. 厦门: 厦门大学化学系, 2012.
- [57] Sato, H.; Shiro, T.; Yamanari, K.; Kaizaki, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (2), 356.
- [58] Lunkley, J. L.; Shiro, T.; Yamanari, K.; Kaizaki, S.; Muller, G. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (24), 12724.
- [59] 2013-2017年教育部高等学校化学类专业教学指导委员会. 大学化学, **2016**, *31* (11), 11.
- [60] 张树永, 朱亚先. 大学化学, **2017**, *32* (1), 9.