



## 配位化学中的镜面对称性破缺(续)\*

——纪念配位化学创始人维尔纳首次拆分八面体 Co(III) 络合物 100 周年

章慧\*\* 林丽榕

(厦门大学化学化工学院化学系 福建厦门 361005)

### 2 配位化学中的 MSB 实例及其机理和应用研究

#### 2.1 经典络合物 $cis-[CoBr(NH_3)(en)_2]Br_2$ 的绝对不对称合成

尽管 Asakura 等早在 1990 年就偶然发现在  $cis-[CoBr(NH_3)(en)_2]Br_2$  的制备过程中存在着 MSB 现象(图 3)<sup>[7, 63]</sup>, 但直到 1995 年以 ASS 获得手性  $cis-[CoBr(NH_3)(en)_2]Br_2$  的结果才被正式报道。1995 年起, Asakura 等基于该络合物绝对不对称合成的一系列研究认为<sup>[7, 30, 63-67]</sup>, 其反应机理是由于手性钴络合物晶体诱导自身产生的不对称自催化过程。自 2003 年至今, 我们在 Asakura 的实验基础上<sup>[7]</sup>, 经过反复摸索和优化实验条件, 重复了 Asakura 的实验结果<sup>[9-10]</sup>, 分别获得了  $\Delta$ - $\Lambda$ -和消旋体 3 种产物的单晶结构<sup>[10]</sup>, 对手性产物进行了溶液和固体 CD 光谱表征, 同时大胆提出了自己假设的“电子转移催化-结晶诱导”机理<sup>[9]</sup>。我们还将  $cis-[CoBr(NH_3)(en)_2]Br_2$  的制备和表征改造成了一个综合化学实验<sup>[8]</sup>, 从 2004 年起在厦门大学化学系硕士生中实施。从 1993 年至 2008 年, 我系先后共有 100 名学生和教师进行了 376 次重复实验, 其中获得  $\Lambda$  构型产物 164 次、外消旋体 141 次、 $\Delta$  构型产物 71 次; 显然, 获得  $\Lambda$  构型产物的概率大约是获得  $\Delta$  构型产物的 2 倍, 获得消旋体与获得  $\Lambda$  构型产物的次数基本持平。由此创下了这一 ASS 实验在国际上统计数据的新纪录。

十分有趣的是, 自 2006 年起, Coogan 等也试图重复 Asakura 的 ASS 实验, 但是始终未能得到手性产物<sup>[68-69]</sup>。起先也未获得非手性合成的外消旋化合物  $cis-[CoBr(NH_3)(en)_2]Br_2$  的理想单晶, 因此只能对其微晶进行了 XRD 表征, 并拟合了其晶体结构, 空间群为  $P2_1/n$ <sup>[68]</sup>。之后, 该同质多晶型(III-相)外消旋  $cis-[CoBr(NH_3)(en)_2]Br_2$  进一步被单晶结构分析证明<sup>[10, 68]</sup>。

经过数百次重复实验的仔细观察、实验数据分析和认真思考后, 我们对 Asakura 提出的“不对称自催化”机理产生了怀疑, 理由如下<sup>[9]</sup>: ① 已知在“结晶诱导的不对称转化”反应中, 外消旋混合物中的一对对映体必须具备在某种条件下容易发生消旋体转换(racemic switch)的性质; 但是, Co(III) 络合物是取代动力学上惰性的, 不论是  $\Delta$ -Co(III) 络合物转化为  $\Lambda$ -Co(III) 络合物, 或是其相反的过程都难于实现; 即便有某一对映体的晶种(例如  $\Delta$ -Co(III) 或  $\Lambda$ -Co(III) 络合物单晶)的诱导, 也不太可能从另一种对映体很容易地转化过来。② 磁化率测定证明在起始反应物(非手性三核钴络合物)中, 存在着一个 Co(II) 中心(如图 14 所示), 当三核钴络合物中的配位键在溴化铵和水的作用下发生断裂形成手性单核 Co(III) 络合物时, 体系中客观存在的占钴总量为 1/3 的单核 Co(II) 物种究竟起着什么样的作用(已知 Co(II) 络合物是取代活性的)? Asakura 等似乎将它们忽略了。③ Co(II)/Co(III) 胺合络合物体系的内界电子转移(ET)反应速率相当快, 而且经设计的 ET 催化不对称合成早已成功地应用于合成  $[Co(en)_3]^{3+}$  的单一手性对映体等类似体系<sup>[49]</sup>。④ 在合成中, 反应产物的产率和纯度会随着反应的粗产物(混合物)在冰箱中放置时间的增加而

\* 上接第 26 卷第 6 期第 15 页

基金资助: 国家自然科学基金项目(No. 20973136, No. 20773098); 国家基础科学人才培养基金项目(No. J1030415)

\*\* 通讯联系人, E-mail: huizhang@xmu.edu.cn

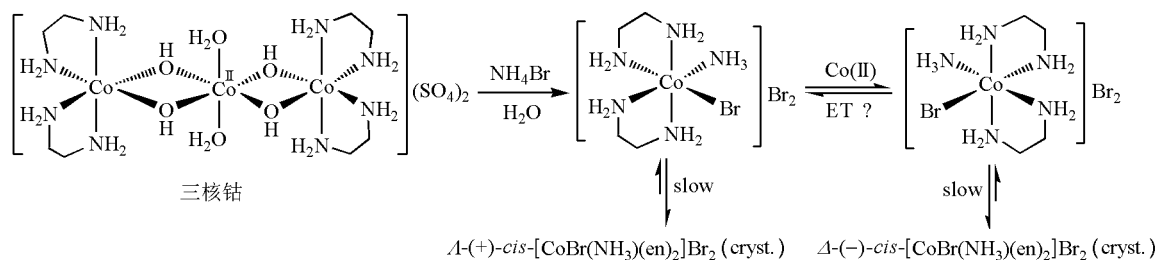


图 14 惰性络合物  $\text{cis-}[\text{CoBr}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]\text{Br}_2$  的绝对不对称合成

获得改善,值得注意的是,此时  $\text{Co}(\text{II})$  物种仍旧留在反应体系中。

显然,上述所观察的实验现象与 Asakura 等提出的“不对称自催化机理”相悖,反应过程中可能存在促使惰性手性  $\text{Co}(\text{III})$  络合物外消旋化的因素。基于此,我们于 2006 年提出了电子转移催化-结晶诱导的假设机理<sup>[9]</sup>:“ $\Delta$ -或  $\Lambda$ - $\text{cis-}[\text{CoBr}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]\text{Br}_2$  单一对映体的形成是以  $\text{Co}(\text{II})$  物种为催化剂,通过  $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$  电子转移促进  $\text{Co}(\text{III})$  络合物外消旋转化,同时结合手性晶体的诱导成核的绝对不对称合成机理”。我们相信,该反应的真正机理之谜一旦被解开,将对配位化学中 MSB 成因的基础研究和类似惰性化合物的绝对不对称合成设计有着非同寻常的意义。对于我们提出的新机理,还需要通过精心设计各种相关动力学实验以获取更多的实验数据来进行论证。

为了进一步应用 ASS 获得的惟手性金属中心钴络合物,我们还尝试将手性  $\text{cis-}[\text{CoBr}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]\text{Br}_2$  作为手性源,用以诱导卟啉的超分子手性聚集与组装(图 15),使“无中生有”获取的手性因素得到成功传递,继而实现了手性记忆和手性放大<sup>[70]</sup>。

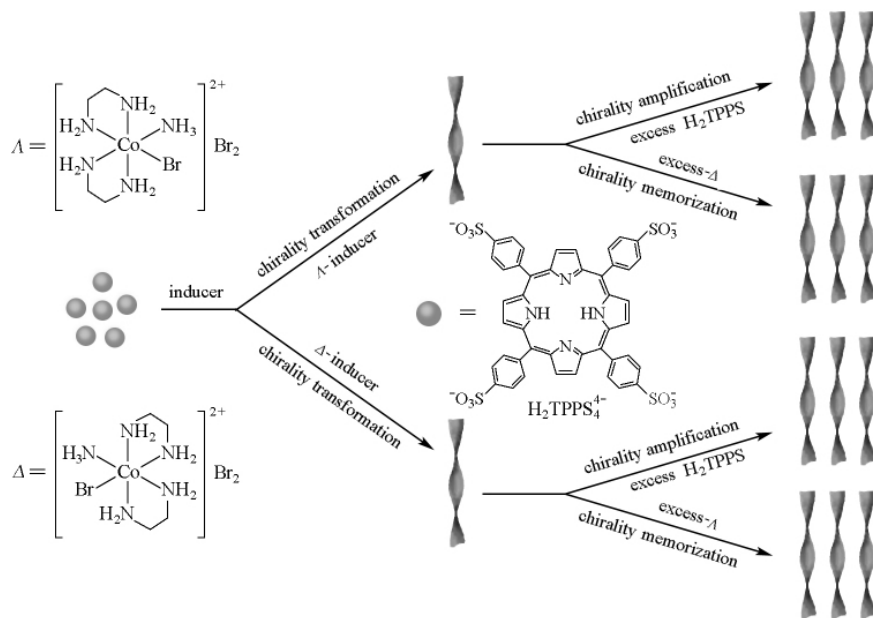


图 15 “无中生有”的手性-手性  $\text{Co}(\text{III})$  络阳离子诱导卟啉的超分子手性聚集与组装

## 2.2 含联吡啶和邻菲洛啉的 $\text{Ru}(\text{II})$ 络合物

如本文 1.4 中所述,由于惰性络合物在溶液中不易发生外消旋转化,即便发生镜面对称性破缺,其过程一般为自发拆分,而不是绝对不对称合成。例如,已知  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  有 4 种同质多晶型(表 2)<sup>[71-74]</sup>  $\alpha$  和  $\beta$  型是外消旋化合物,  $\gamma$  和  $\delta$  型是手性化合物;其中  $\gamma$  型晶体由酒石酸铯钾拆分获取,而  $\delta$  构型的准同质多晶型单晶则是从丙酮溶液中经自发拆分而得。

表 2 [Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 4 种同质多晶型的晶体结构参数

[Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	T/K	M <sub>r</sub>	空间群	Z	Flack 参数	文献
α	105	859.56	<i>P</i> 31 <i>c</i>	2	—	[71]
β	200	859.56	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>c</i> 1	2	—	[72]
γ	200	859.56	<i>P</i> 3 <sub>1</sub>	3	-0.01(3)	[73]
δ*	200	945.23	<i>P</i> 321	2	-0.01(4)	[74]

\* 该构型为含丙酮溶剂的准同质多晶型 δ-[Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> · 1.5C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O。

2006 年,黄伟等在合成 [Ru(phen)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 的过程中发现了伴随着共生同质多晶的 MSB 现象(表 3)<sup>[75]</sup>。虽然在涉及这类惰性 Ru(II) 络合物 MSB 的两篇文献中<sup>[74-75]</sup>,都没有对大宗产物作出 CD 光谱表征,无法判断该 MSB 过程究竟是自发拆分还是绝对不对称合成,但是在这两个实例中,我们都可以看到溶剂分子在形成 Congl. 时所扮演的重要角色。

表 3 [Ru(phen)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 两种同质多晶型的晶体结构参数<sup>[75]</sup>

[Ru(phen)(bpy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T/K	M <sub>r</sub>	空间群	Z	Flack 参数
α(Δ-构型)*	293	947.67	<i>P</i> 4 <sub>1</sub>	4	0.02(5)
β(Λ-构型)	293	929.65	<i>P</i> 4 <sub>3</sub>	4	0.01(5)

\* 该构型为含结晶水的准同质多晶型 α-[Ru(phen)(bpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH · H<sub>2</sub>O。

### 2.3 手性格氏试剂、钯催化剂和锌试剂——MSB 在不对称合成中的应用

迄今,已有化学家利用已获取的 MSB 实验结果,设法将所得手性化合物所具有的手性信息固定下来,并巧妙地应用于不对称合成过程。以下简要介绍 3 个典型实例。

图 16 所示的具有 C<sub>2</sub> 对称性的手性双膦配体(biphos)<sup>[76]</sup>结合了分子骨架轴手性和磷原子手性特征。理论上讲,该配体共有 6 个光学异构体存在,相当于 3 对对映异构体。由于 biphos 在溶液中是一种动力学活性(具有不稳定的轴手性和磷原子手性)的化合物,这些光学异构体之间会迅速达到平衡而形成消旋体系。在固态,这种立体构型的不稳定性得以克服。Balavoine 等利用结晶诱导的不对称转化反应,使 biphos 的某一单一光学异构体在溶液中析出得到的大单晶(质量约为 50 ~ 100mg)在低温(-78℃)下与 [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] 反应,手性选择性地定量合成了高对映纯度的、手性构型稳定的络合物 *S*-[*R,R*]-(+)-[PdCl<sub>2</sub>(biphos)] 和 *R*-[*S,S*]-(-)-[PdCl<sub>2</sub>(biphos)] (前缀首字母表示骨架轴手性,方括号中的符号表示配位磷原子的手性)。接着将该手性钯络合物应用于催化不对称烷基取代反应,获得了高产率和较好的 *ee* 值。在优化条件下,当采用 *R*-[*S,S*]-(-)-[PdCl<sub>2</sub>(biphos)] 为手性催化剂,得到 *R*-构型的烷基化产物;而当采用 *S*-[*R,R*]-(+)-[PdCl<sub>2</sub>(biphos)] 时,得到 *S*-构型的产物。最终实现了绝对不对称合成→低温下的配位反应(手性固定和传递)→催化不对称合成(生成新手性碳中心的手性信息转移和增殖),堪称手性“无中生有”,最后得到不对称催化增殖的经典范例。

通常认为固态格氏试剂 RMgX 中 Mg 的配位数为 4; 5 配位的 [CH<sub>3</sub>MgBr(thf)<sub>3</sub>] 为其特例(thf = 四氢呋喃)。近年的研究发现,在一些双齿配位的溶剂(例如 dme)中,固态格氏试剂可以 6 配位的形式存在,形成通式为 [RMgA(dme)<sub>2</sub>] (R = Me, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-; A = 卤素离子或四氢呋喃)的八面体络合物,此固态络合物低温下在某些溶剂中仍保持八面体构型,它与醛的加成反应中,有部分手性醇生成<sup>[77-79]</sup>。Håkansson 等利用了含手性镁中心的格氏试剂——*cis*-构型的活性八面体镁络合物的结晶诱导不对称转化,经过如图 17 所示过程 A,得到镁络合物晶体 Δ-Mg 或 Λ-Mg(按 1:1 的统计规律产生),所得手性镁络合物 Δ-Mg 或 Λ-Mg 在低温下进一步应用于醛的烷基化的化学计量不对称加成生成手性醇的反应,实

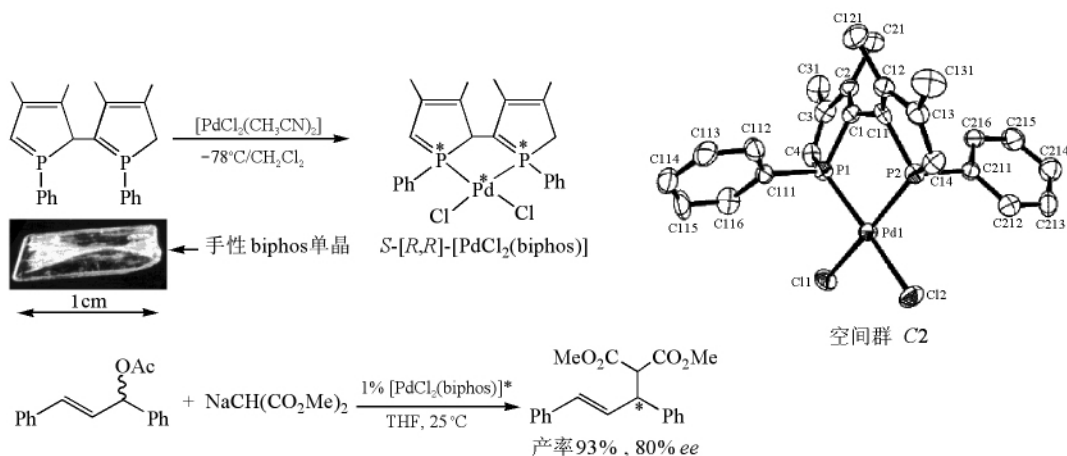


图 16 将“结晶诱导的不对称转化”所得大单晶 **biphos** 应用于催化不对称烷基取代反应

现了手性中心从金属镁到碳原子的转移(图 17 过程 B), 获得了最高为 22% 的 *ee* 值。整个反应(图 17 过程 C) 亦体现了手性从无到有, 手性金属中心可以进行化学计量传递的科学构思。这也是第一例惟手性金属中心络合物用于化学计量不对称合成的研究。

Håkansson 等还利用绝对不对称合成对映纯有机锌试剂晶体, 并将其在低温下研磨溶解于甲醇中, 迅速与 NCS(*N*-chlorosuccinimide) 反应, 以高产率和高对映选择性得到手性氯苄<sup>[80]</sup>(图 18)。

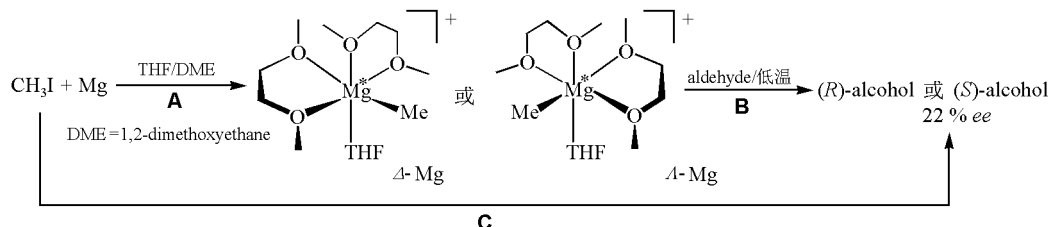


图 17 惟手性金属中心的格氏试剂的 ASS 及其诱导的化学计量不对称加成反应

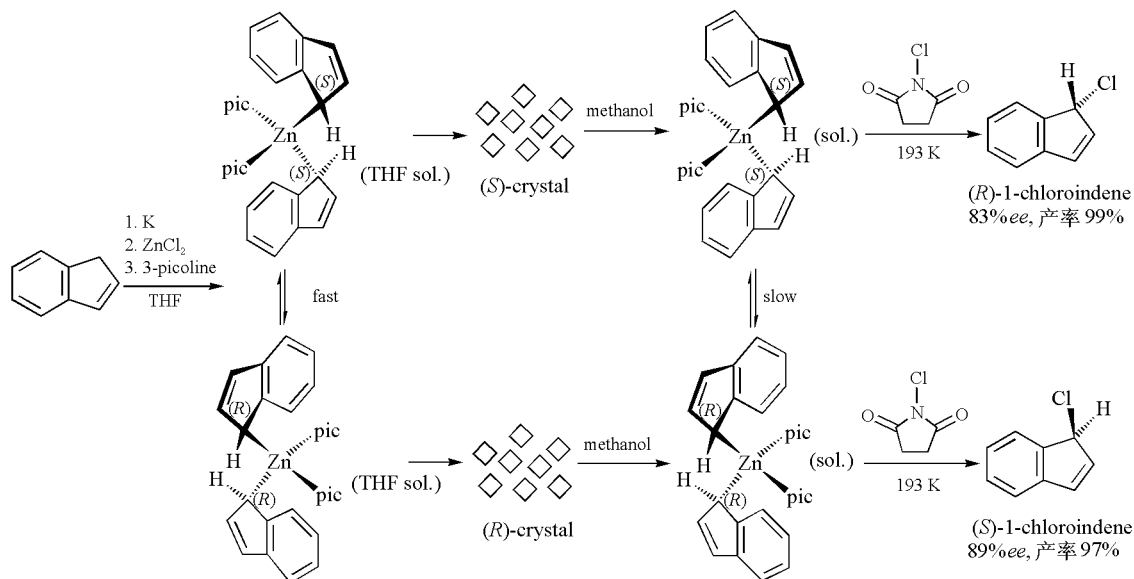


图 18 以 ASS 获取手性锌试剂及其诱导的化学计量不对称有机反应

以上 3 个例子中都应用了结晶诱导的不对称转化策略来实现化合物手性的“无中生有”(还可通过事先加入手性晶种来调控 MSB 产物的手性构型) 并根据相应体系分别精巧设计了不对称催化和化学计量的手性诱导来实现有机不对称合成的目标(虽然在手性格氏试剂的例子中最终产物的 *ee* 值还比较低) 这说明奇妙的 MSB 现象完全可以被加以利用, 类似的方法可望再进一步充实、完善, 从而发展成不对称合成的一般方法。但是由于在这 3 个研究工作中都实施了低温、Schlenk 技术或其他较苛刻的反应条件, 因此可能使之成为较难被超越且被进一步推广应用的个例。

#### 2.4 活性稀土络合物

7 配位手性稀土络合物  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{dmb})_3]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ; Hdmb = dibenzoylmethane) 也可由结晶诱导的不对称转化获得<sup>[33-34, 81]</sup>, Håkansson 等的实验结果表明, 所得单一手性产物的产率为 60% ~ 94%, 对映体过量百分率分布在 97% ~ 100% *ee* 之间, 可称之为 ASS 反应<sup>[33]</sup>。Håkansson 等发现: 实验中总是获得  $\Delta$ - $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{dmb})_3]$ , 因此推测他们的实验室里可能存在某种痕量的手性杂质影响着结晶过程, 虽然十分小心地操作以避免  $\Delta$ - $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})(\text{dmb})_3]$  晶种的“污染”, 但它们的存在仍难以被排除。他们采用  $\Delta$ - $[\text{Co}(\text{acac})_3]$  晶种进行手性诱导后才得到  $\Delta$ - $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})(\text{dmb})_3]$ ; 而一旦获得了  $\Delta$ -构型的单晶并将其作为晶种, 则控制大宗结晶产物为  $\Delta$ -构型变得轻而易举。十分有趣的是, 试图从这类体系中获得外消旋产物比获得单一对映体产物的难度更大。而我们的研究结果则表明<sup>[81]</sup> 不需加入晶种, 而是从其中任意一种单一手性的样品出发, 通过对其进行反复多次重结晶就可以得到与之相反手性的 7 配位稀土 Eu 络合物(图 19 ~ 21), 由此说明该化合物的 ASS 机理, 是由体系中随机产生的第一颗手性晶种的诱导来实现的。与手性格氏试剂的 ASS 类似, 这类化合物因结晶获得的金属中心手性在溶液中即刻消失, 所以探讨其在室温下溶液中的进一步应用没有实际意义。

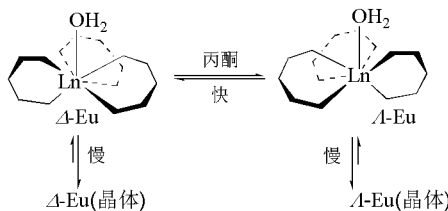


图 19  $\Delta$  和  $\Lambda$ - $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{dmb})_3]$  的外消旋体不对称转化

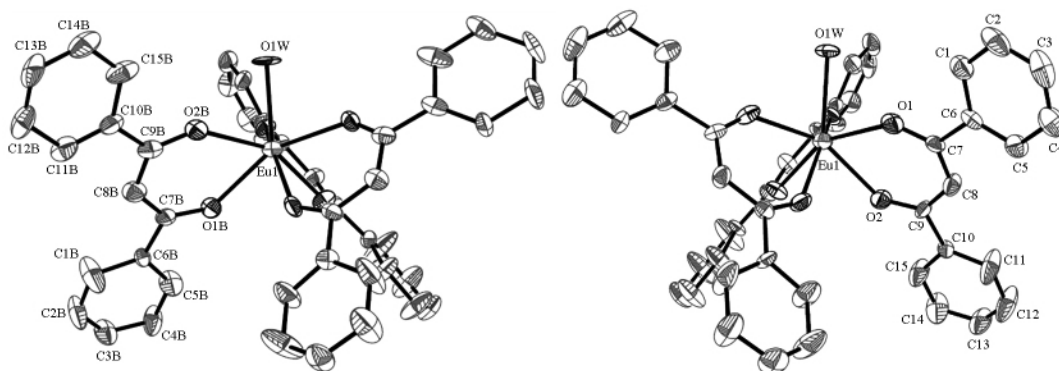


图 20  $\Delta$ - $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{dmb})_3]$  (左) 和  $\Lambda$ - $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{dmb})_3]$  (右) 的晶体结构

为了验证配位水分子在晶体堆砌中是否能通过氢键进行手性传递, 我们对 7 配位手性稀土络合物  $\Delta$ -Sm、 $\Delta$ -Eu 和  $\Delta$ -Tb 的手性晶体进行了加热抽真空脱水成黄色粉末以及吸水后又重新转化为手性晶体的观察<sup>[81]</sup>, 发现脱水后的络合物基本失去了固体 CD 信号, 而吸水后重得手性晶体的 CD 信号又恢复如初, 由此可认为配位水分子在晶体堆砌的过程中确实起着通过氢键链接传递手性的作用<sup>[33, 81]</sup>, 进一步证实了晶体结构分析的结果。

Håkansson 等在 1999 年还利用自发拆分获得了 8 配位畸变六角双锥型手性稀土络合物  $\Delta/\Lambda$ - $trans$ - $[SmI_2(dme)_3]$ <sup>[45]</sup> 其中的两个 I 原子呈反式排列, 可根据 3 个 dme 配体的螺旋排列方式并结合其 Flack 参数将其绝对构型指认为  $\Delta$  或  $\Lambda$ 。除了在 f-f 跃迁区可能有微弱的 CD 信号外, 手性  $trans$ - $[SmI_2(dme)_3]$  缺乏合适的紫外可见 CD 生色团, 因此无法对所获得单晶进行固体 CD 表征, 只能通过晶体结构和偏光显微镜来鉴别对映体。

2009 年, Håkansson 等在 9 配位稀土络合物  $Na_5[Ln(oda)_3](H_2O)_6(BF_4)_2$  ( $Ln = Dy, Er$  和  $Pr, H_2oda =$  一缩二乙二醇酸) 的合成中也发现了 MSB 现象(表 4)<sup>[55]</sup>。

该文未能成功地对这 3 个 Congl. 化合物的大宗产物进行固体 CD 光谱表征, 笔者推测, 这可能是由于该系列化合物缺乏合适的 CD 生色团或该文所实施固体 CD 测试方法不当的缘故。但 Håkansson 等通过控制结晶可使  $Na_5[Er(oda)_3](H_2O)_6(BF_4)_2$  溶液中所有溶质形成一颗大单晶, 对取自该单晶不同部分的 4 个碎片分别进行的晶体结构分析表明, 它们均有相同的绝对构型, 基于  $Na_5[Ln(oda)_3](H_2O)_6(BF_4)_2$  在溶液中是活性的, 故将该合成反应定义为 ASS。十分有趣的是, 当体系中不存在  $NaBF_4$  或者用  $NH_4SCN$  代替  $NaBF_4$  时, 所形成的  $Na_3[Gd(oda)_3](H_2O)_6$  和  $Na_3NH_4[Pr(oda)_3](SCN)(H_2O)_4$  为外消旋化合物。此实验事实说明, 与表 1 所示的过渡金属络合物类似, 稀土络合物所含的抗衡阴(阳离子)在形成 Congl. 时同样起重要作用, 但其成因尚不清楚。

表 4 9 配位稀土络合物  $[Ln(oda)_3]^{3-}$  的晶体结构参数

络合物	T/K	$M_r$	空间群	Z	Flack 参数
$Na_5[Dy(oda)_3](H_2O)_6(BF_4)_2$	289	955.38	$R32$	3	-0.029(16)
$Na_5[Er(oda)_3](H_2O)_6(BF_4)_2$	289	960.14	$R32$	3	-0.051(17)
$Na_5[Pr(oda)_3](H_2O)_6(BF_4)_2$	289	933.79	$R32$	3	0.02(2)
$Na_3[Gd(oda)_3](H_2O)_6$	289	766.57	$Cc$	4	
$Na_3NH_4[Pr(oda)_3](SCN)(H_2O)_4$	289	750.26	$P-1$	2	

值得指出,  $Na_5[Ln(oda)_3](H_2O)_6(BF_4)_2$  系列化合物的晶体结构为我们展示了稀土和主族元素配位立体化学的复杂性和手性来源的多样性。以  $Na_5[Dy(oda)_3](H_2O)_6(BF_4)_2$  为例(图 22, 图 23), 在络阴离子  $[Dy(oda)_3]^{3-}$  中, 中心金属 Dy 被 3 个三齿平面配体呈三叶螺旋桨状环绕, 形成变形三帽三棱柱几何结构, 其金属中心(或配位多面体)手性为  $\Lambda$ , 也可被描述为  $M$  螺旋; 来自水分子的 O4 与两个不等价的钠原子( $Na1$  和  $Na2$ ) 和两个不等价的氢原子联结, 成为手性中心, 为  $R$ -构型(图 23d); 除了配位氧原子外, 晶体中的钠离子还被 O 和 F 配位, 形成手性中心(图 23a 和 b)。特别有趣的是, 图 23a 所示的四核钠结构与维尔纳于 1914 年拆分的四核钴络合物  $[Co\{(OH)_2Co(NH_3)_4\}_3]Br_6$ (图 2) 非常类似, 是一个纯无机螯环; 而分别与 3 个  $Na^+$  配位的 2 个  $BF_4^-$  亦形成螺旋状结构并且在结晶中被固定下来, 相当于螯环的构象手性(图 23c), 亦可被视为另一种纯无机螯环。显然, 这些奇特的手性元素只可能在固态下产生。同手性的  $[Dy(oda)_3]^{3-}$  与  $BF_4^-$ 、 $Na^+$  和  $H_2O$  之间靠氢键、 $Na\cdots F$  和  $Na\cdots O$  等作用联结发生自组装, 从而使晶体堆砌成对映纯的手性超分子结构。

## 2.5 含三脚架型配体的第一过渡系金属络合物

迄今为止, MSB 现象被认为是不可预测的, 但根据文献报道, 在类似  $Na_5[Ln(oda)_3](H_2O)_6(BF_4)_2$  中发现的准三方对称性结构发生 MSB 的概率显然较大, 其中以三脚架型配体形成的第一过渡系络合物较常见<sup>[82-87]</sup>。

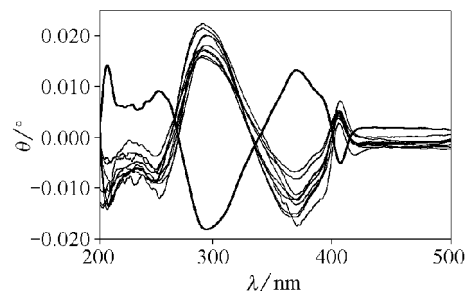
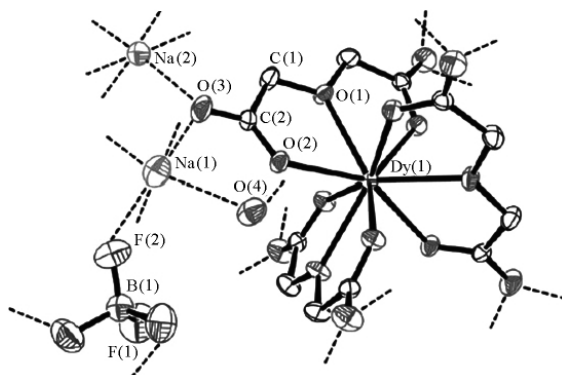
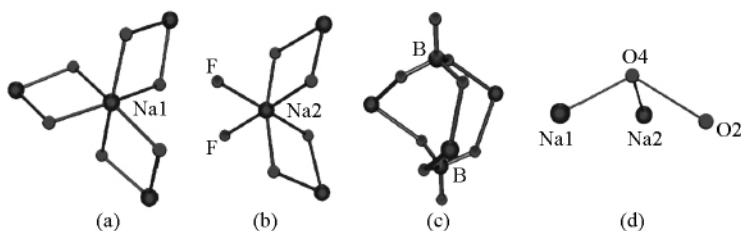


图 21 由  $\Delta$ - $[Eu(H_2O)(dmb)_3]$  大宗手性晶体出发经 10 次重结晶所得固体 CD 谱  
KCl 压片  $\rho: 0.1\%$

图 22  $\text{Na}_5[\text{Dy}(\text{oda})_3](\text{H}_2\text{O})_6(\text{BF}_4)_2$  的晶体结构图 23  $\text{Na}_5[\text{Dy}(\text{oda})_3](\text{H}_2\text{O})_6(\text{BF}_4)_2$  晶体中呈现的各种手性结构

如图 24 所示,三(2-氨基乙基)胺(tren)是一个三角架型配体,它可以四齿配位方式与中心金属络合形成 3 个五元环<sup>[51]</sup>,并且可能存在 4 种螯环手性构象形式: $\delta\delta\delta$ 、 $\lambda\lambda\lambda$ 、 $\delta\delta\lambda$  和  $\lambda\lambda\delta$ 。最近 Das 等报道了  $\text{cis}[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{tren})]$  的 MSB 现象<sup>[82]</sup>,认为其分子水平手性可以传递至超分子水平,并以分子间氢键(N—H...S)作用解释同手性的  $\text{cis}[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{tren})]$  分子按左手螺旋轴方式堆积成手性晶体。但是他们在分析该化合物的手性特征时,非但没有明确指出分子手性的来源,还错误地采用非手性的分子模型(含对称面),说明该化合物形成一对“对映体”(图 25),并采用很有限的实验统计方法来说明该体系属于 ASS。随后, Richard 等在纠正该文的谬误时<sup>[83]</sup>,明确指出如图 25 所示的  $\text{cis}[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{tren})]$  是非手性分子,然而却又认可 Das 等提出的氢键作用形成的超分子螺旋手性。显然,该文作者及其纠错者既未从微观的分子手性出发来讨论宏观晶体手性的构成,亦无法提出有说服力的实验证据来证明这一点。为此,我们重复了该实验<sup>[84]</sup>,通过一对对映体的单晶结构分析发现,配位 tren 的特殊螯环手性构象( $\delta\delta\lambda$ 、 $\lambda\lambda\delta$ )是构成  $\text{cis}[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{tren})]$  晶体手性的来源(图 26),同手性分子间的氢键(N—H...S)弱相互作用,增强了分子间的手性识别能力,并且使分子手性在整个空间上得到有效传递为超分子螺旋手性。我们对 20 批次合成样品进行固体 CD 检测的统计结果表明:结晶过程中的 MSB 现象介于  $ee$  值过量的自发拆分和 ASS 之间。因此可认为, Das 等仅对 4 批次合成中任意选取的几颗单晶获得的实验“统计”数据来得出 ASS 的结论是以偏概全的。

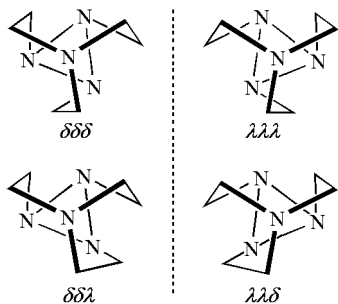
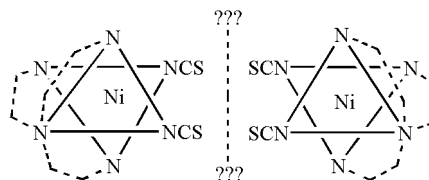


图 24 三角架式 tren 配体的 4 种配位螯环手性构象

图 25 Das 等提出的  $\text{cis}[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{tren})]$  的一对“对映体”

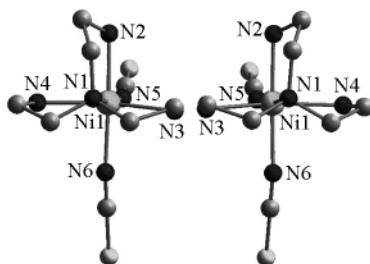


图 26  $(\lambda\lambda\delta)$ - $cis$ - $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{tren})]$ (左)和 $(\delta\delta\lambda)$ - $cis$ - $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{tren})]$ (右)的配位环境

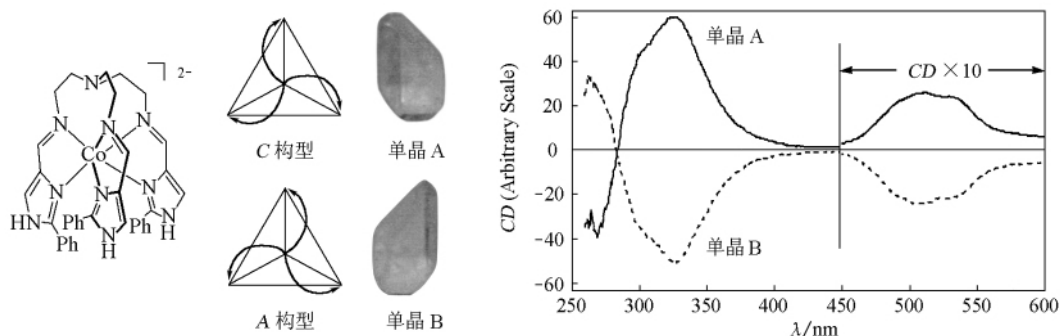


图 27 半面晶外观不同的一对 Co(II) 络合物的对映体(A)和(B)及其固体 CD 光谱和绝对构型关联

Matsumoto 等自行设计合成了三脚架型六齿氮配体(图 27),并对自发拆分所形成扇形 M(II)络合物(M=Co、Mn、Fe、Ni 和 Zn)的晶体结构及其固体 CD 光谱进行了关联<sup>[85-87]</sup>,其 CD 光谱特征反映了金属中心手性(构型效应)的贡献以及配体的螺旋手性构象( $\delta\delta\delta$  或  $\lambda\lambda\lambda$ )对 d-d 跃迁生色团或配体  $\pi-\pi^*$  生色团的手性微扰。

与 Pasteur 当年的工作非常相似,Matsumoto 等利用半面晶外观的不同(图 27),手工分离出一对以 Congl. 形式结晶的消旋 Co(II)络合物的对映体。在结构关联研究中,将同一颗 Co(II)络合物单晶(Sohncke 空间群  $P2_12_12_1$ )既用于晶体结构分析也用于固体(KBr 压片)CD 光谱测定,即进行晶体形状、绝对构型(C 或 A,分别表示顺时针或反时针螺旋方向)和 CD 光谱关联。其他经自发拆分的同构 Mn(II)、Fe(II)、Ni(II)和 Zn(II)络合物的绝对构型可以与约 320nm 处的 Cotton 效应符号进行关联。与相应的 Co(II)络合物类似,其他 M(II)络合物所形成外消旋混合物中的一对对映体也具有不同的半面晶观。

## 2.6 Re(V) 络合物

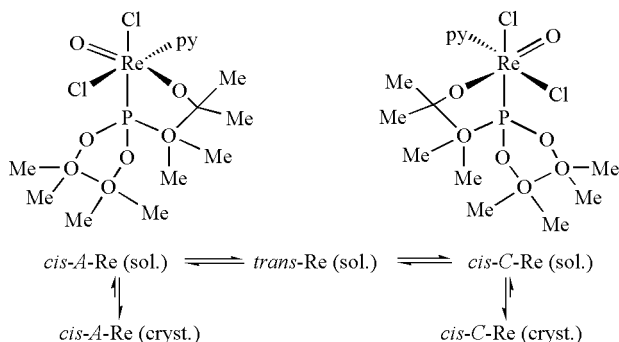
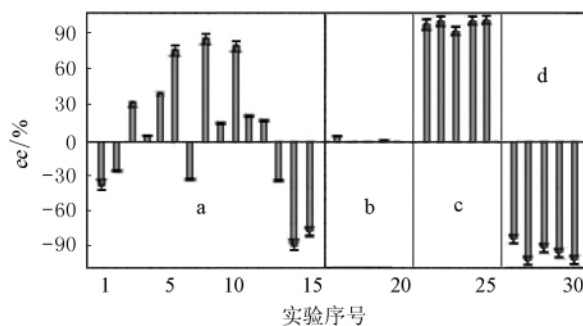
在合成如图 28 所示的手性 Re(V)络合物  $cis$ - $[\text{ReOCl}_2\{\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{OP}(\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{O})\}(\text{py})]$ (Sohncke 空间群  $P2_12_12_1$ )过程中也观察到 MSB 现象<sup>[88-89]</sup>。但与上面介绍的活性络合物不同的是,其手性产物在溶液中的构型相对稳定,可以测得单晶的溶液 CD 光谱。已知该络合物的外消旋转化经历了一个可溶的非手性  $trans$ -中间体的过程。具有一种对映体大过量的手性产物的产率接近 70%,利用纯对映体的固体粉末进行播晶亦可诱导单一手性产物的形成。

图 29a 表明,当  $cis$ - $[\text{ReOCl}_2\{\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{OP}(\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{O})\}(\text{py})]$ 的不对称转化在沸腾的甲苯溶液中加热和剧烈的搅拌条件下进行时,呈现两种对映体产物的随机分布;既不煮沸也不搅拌的加热条件下则主要产生消旋体,即反应体系处于外消旋平衡中(图 29b);当采用播晶方法时,不对称转化定向进行并呈现高  $ee$  值(图 29c 和 d)。

## 2.7 阻转异构络合物

相对于易发生 MSB 的阻转异构有机化合物<sup>[90]</sup>,对阻转异构金属络合物 MSB 现象的报道不多,下面简要介绍其中两例<sup>[91-92]</sup>。



图 28  $cis-Re(V)$  络合物的结晶诱导不对称转化过程图 29 手性  $cis-Re(V)$  络合物的  $ee$  值分布

Faller 等采用  $W(CO)_6$ 、1-氯-2-丁烯 (crotyl chloride) 与非手性双膦配体 diphos 反应制得  $syn-[W(CO)(\eta^3\text{-crotyl})(diphos)Cl]$  晶体结构分析和变温 NMR 表明该合成反应呈现 MSB 现象, 反应主产物为图 30 所示的  $(S)-(A)-[W(CO)(\eta^3\text{-crotyl})(diphos)Cl]$  (Sohncke 空间群  $P2_12_12_1$ ), 属于一种 ASS。通过不同物种之间的差向异构化, “无中生有”地产生了所得手性络合物配体巴豆基 ( $\eta^3\text{-crotyl}$ ) 上的手性碳和苯基磷的阻转异构螺旋手性<sup>[91]</sup>。Fornies 等也发现金属有机络合物  $\{[Li(thf)_3]_2(\mu\text{-Cl})_2\}-[Cr^{II}(C_6Cl_5)_4]$  (图 31) 结晶时析出的单晶为 Congl. (Sohncke 空间群  $I_4$ )<sup>[92]</sup> 其晶体结构显示为一种罕见的准平面四方形螺旋桨状手性构象, 即 4 个氯苯在中心金属周围呈  $M$  螺旋排列, 但是, Fornies 等并没有通过其他表征手段来证明该合成反应究竟是自发拆分还是 ASS。

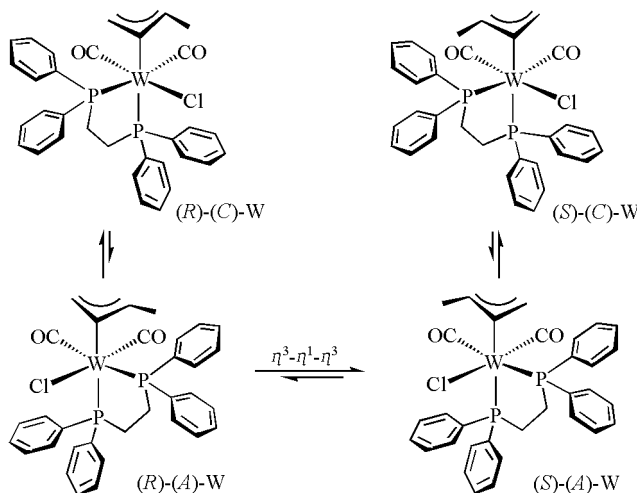


图 30 准八面体 W 络合物的非对映异构体构型转换

## 2.8 双核络合物和金属笼络合物的 MSB 现象

多核络合物的 MSB 研究以配位聚合物居多, 我国科学家在这一方面进行了高水平的研究<sup>[11-27]</sup>, Pérez-García 和 Amabilino 对此曾经作出很好的综述<sup>[27]</sup>。相比之下, 在双核或寡聚金属笼络合物中发现 MSB 的实例甚少。以下着重介绍几例中国学者的工作。

段春迎等利用自行设计合成的配体 L1 和 L2 (图 32) 分别制备了两个双核银络合物<sup>[93]</sup>, 在  $[Ag_2(L1)_2](NO_3)_2 \cdot CH_3OH$  的产物中发现一对对映体, 其空间群分别为  $P3_121$  ( $M$  构型) 和  $P3_221$  ( $P$  构型), 对同一批次结晶中的 20 颗单晶进行的固体 CD 表征发现, 该合成反应的  $ee$  值为零, 为自发拆分; 而在  $[Ag_2(L2)_2](ClO_4)_2$  的合成中, 亦获得空间群分别为  $P3_121$  ( $M$  构型) 和  $P3_221$  ( $P$  构型) 的一对对映体。对 50 个批次重结晶 (每批次取 20 颗单晶分析) 的固体 CD 光谱研究表明  $[Ag_2(L2)_2](ClO_4)_2$  的制备反应主要为  $ee$  值过量的 ASS, 但手性产物的构型是随机分布的。王梅等利用图 32 所示的配体 L3, 分

别制备了同构的两对手性双核铈和双核铈络合物<sup>[94]</sup>,其空间群均为  $P2_12_12_1$ 。对双核铈的一对对映体单晶进行了固体 CD 光谱表征,大宗产物的固体 CD 分析表明同一批次结晶的  $ee$  值为 0,为自发拆分过程。值得一提的是,基于 L3 制备的手性双核铈(铈)络合物的手性立体化学结构特征,是该配体中的 N 原子在配位后成为手性中心,并通过结晶过程的自发拆分得到了较为罕见的两对对映体。

近年来,采用  $C_2$ 、 $C_3$  或  $C_4$  对称性的多齿配体设计合成四面体、八面体或其他几何构型金属笼络合物的研究已成为超分子化学的研究热点之一<sup>[61,95-99]</sup>,而手性笼的设计与合成也是其中的重要部分。迄今,手性笼络合物主要靠手性配体的立体选择性合成获得<sup>[98]</sup>,被拆分的实例很少,而能够被自发拆分的则更加罕见。Raymond 等发现利用形成四面体笼状  $M(III)$  ( $M = Ga, Al, Fe$ ) 络合物的三维框架结构,并辅以笼内阳离子的支撑,可以有效地“锁住”位于四面体角顶活性金属中心(6 配位八面体构型)的同手性  $\Delta\Delta\Delta\Delta$ -或  $\Lambda\Lambda\Lambda\Lambda$ -构型,抵御其外消旋化,并以尼古丁衍生物为拆分剂实现了它们的拆分<sup>[61]</sup>。然而,由于多数角顶金属的取代活性以及同手性  $\Delta$  和  $\Lambda$  两种构型的笼络合物在热力学上具有相同稳定性,在溶液中形成两种相反手性构型的金属笼的概率是均等的,采用非手性配体合成所得固体产物通常是外消旋化合物,但不排除其在合成和结晶过程中出现 MSB 现象。例如,何成等的研究表明<sup>[95]</sup>,所设计合成的四面体笼状  $M(II)$  ( $M = Zn$  和  $Cu$ ) 络合物在结晶时可获得手性单晶,其所属空间群为  $P3$ 。我们在对其晶胞中的 3 个笼分子进行结构分析时发现,这 3 个络合物并不具有相同的绝对构型,如图 33 所示,这种情况与本文 1.2 中所述的外消旋体的第 3 种形态(两种对映异构体以非等量的形式存在于晶格中)的假外消旋体十分相似。因此建议:若某化合物的单晶被解析为手性空间群或 Sohncke 空间群,当晶胞中含有多个分子时,必须逐个考察它们的绝对构型,以正确判断该化合物的结晶行为究竟属于外消旋体的何种形态。

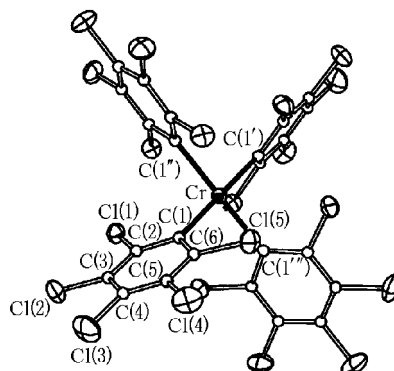


图 31 金属有机络合物  $[Li(thf)_3]_2(\mu-Cl)_2[Cr^{II}(C_6Cl_5)_4]$  (Sohncke 空间群  $I_4$ ) 中络阴离子的结构

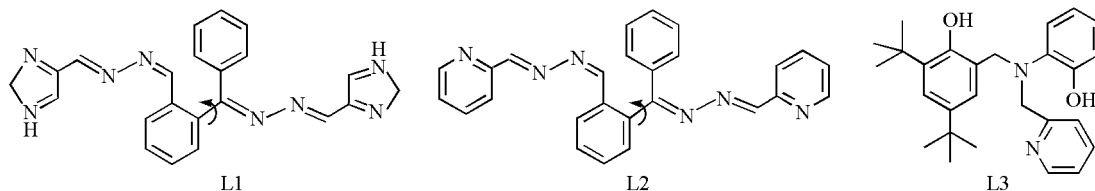


图 32 用于合成双核络合物的非手性多齿配体

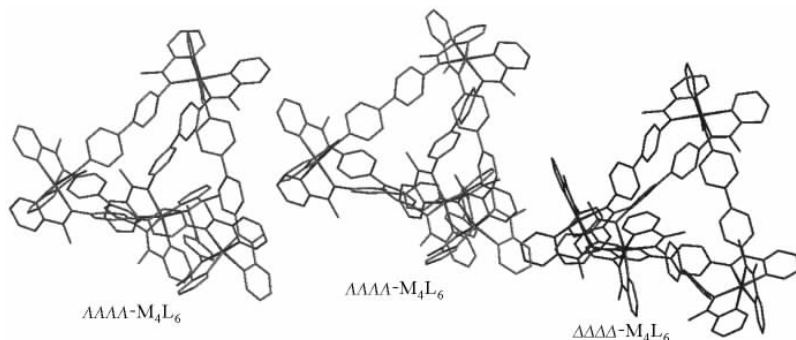


图 33 四面体笼络合物的晶体结构——两种对映异构体以非等量的形式存在于晶胞中

### 3 结束语

立体化学的发展与手性化合物的研究密切相关。在三维空间上了解分子的结构和性能,已成为化学、材料和生命科学深入研究的课题,当今在相关前沿领域的任何重要发现和突破,离开了立体化学的理解、阐述和指导都是难以想象的<sup>[100]</sup>。配位化学的发展也不例外。自维尔纳对八面体络合物进行首次拆分,并奠定了配位立体化学基础以来,镜面对称性破缺现象研究已经成为现代手性配位立体化学的一个重要组成部分。由此所进行的相关结构和机理的深入探究,或许在不远的将来可用于 MSB 现象的预测和调控,使 ASS 能够真正成为获取对映纯手性化合物的一个简便方法。

### 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
- [2] Meggers E. *Eur J Inorg Chem* 2011(19): 2911
- [3] Kauffman G B. *Coord Chem Rev* 1974, 12(2): 105
- [4] Kauffman G B, Bernal I. *J Chem Edu* 1989, 66(4): 293
- [5] Bernal I, Kauffman G B. *J Chem Edu* 1987, 64(7): 604
- [6] Bernal I, Kauffman G B. *Struct Chem* 1993, 4(2): 131
- [7] Asakura K, Kobayashi K, Mizusawa Y *et al. Physica D* 1995, 84(1-2): 72
- [8] 方雪明, 章慧, 陈雷奇, 等. 大学化学 2006, 21(2): 48
- [9] 章慧, 王宪营, 陈雷奇, 等. 物理化学学报 2006, 22(5): 609
- [10] 丁冬冬. 手性金属配合物的不对称合成和氧化还原手性开关应用初探. 厦门大学硕士学位论文, 2011
- [11] Han L, Hong M C, Wang R H *et al. Chem Commun* 2003, 2580
- [12] Gao E Q, Yue Y F, Bai S Q *et al. J Am Chem Soc* 2004, 126(5): 1419
- [13] Qu Z R, Zhao H, Wang Y P *et al. Chem Eur J* 2004, 10(1): 53
- [14] Wu S T, Wu Y R, Kang Q Q *et al. Angew Chem Int Ed* 2007, 46(44): 8475
- [15] Li X Z, Li M, Li Z *et al. Angew Chem Int Ed* 2008, 47(34): 6371
- [16] Lan Y Q, Li S L, Su Z M *et al. Chem Commun* 2008(1): 58
- [17] Hou S Z, Cao D K, Li Y Z *et al. Inorg Chem* 2008, 47(22): 10211
- [18] Zhang S Y, Yang S G, Lan J B *et al. Chem Commun* 2008(46): 6170
- [19] Zhang J, Chen S M, Wu T *et al. J Am Chem Soc* 2008, 130(39): 12882
- [20] Chen H F, Guo G C, Wang M S *et al. Dalton Trans* 2009, 38(46): 10166
- [21] Liu Y, Xuan W M, Zhang H *et al. Inorg Chem* 2009, 48(21): 10018
- [22] Tong X L, Hu T L, Zhao J P *et al. Chem Commun* 2010(46): 8543
- [23] Su Z, Chen M S, Fan J A *et al. CrystEngComm* 2010, 12(7): 2040
- [24] Liu L, Huang S P, Yang G D *et al. Cryst Growth Des* 2010, 10(2): 930
- [25] Zheng X D, Lu T B. *CrystEngComm* 2010, 12(2): 324
- [26] Liu J L, Bao X, Leng J D *et al. CrystEngComm* 2011, 11(6): 2398
- [27] Pérez-García L, Amabilino D B. *Chem Soc Rev* 2007, 36(6): 941
- [28] 卜显和, 章慧. 手性自发拆分的预测和调控//10000 科学难题·化学卷. 北京: 科学出版社, 2009: 29-31
- [29] Gourlay M D, Kendrick J, Leusen F J J. *Crystal Growth & Design* 2007, 7(1): 56
- [30] Kondepudi D K, Asakura K. *Acc Chem Res* 2001, 34(12): 946
- [31] Kondepudi D K, Kaufman R J, Singh N. *Science* 1990, 250(4983): 975
- [32] Asakura K, Nagasaka Y, Osanai S *et al. J Phys Chem B* 2005, 109(4): 1586
- [33] Lennartson A, Vestergren M, Håkansson M. *Chem Eur J* 2005, 11(6): 1757
- [34] Zhou N, Wan S G, Zhao J *et al. Science in China Series B: Chemistry* 2009, 52(11): 1851
- [35] Lennartson A, Håkansson M. *Angew Chem Int Ed* 2009, 48(32): 5869
- [36] 丁奎岭, 王洋, 吴养洁, 等. 有机化学 1996, 16(1): 1
- [37] 李越兰, 关焯第. 大学化学 1997, 12(1): 19
- [38] Flack H D. *Helv Chim Acta* 2003, 86(4): 905
- [39] Müller U. *Inorganic Structural Chemistry*. 2nd ed. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd, 2007
- [40] 伊莱尔 E L, 威伦 S H, 多伊尔 M P. 基础有机立体化学. 邓并主译. 北京: 科学出版社, 2005
- [41] Koshima H, Ding K L, Chisaka Y *et al. J Am Chem Soc* 1996, 118(48): 12059
- [42] 俞芸, 林丽榕, 杨开冰, 等. 有机化学 2006, 26(7): 933
- [43] Bernal I, Cetrullo J, Jackson W G. *Inorg Chem* 1993, 32(19): 4098
- [44] Yamanari K, Hidaka J, Shimura Y. *Bull Chem Soc Jpn* 1973, 46(12): 3724
- [45] Håkansson M, Vestergren M, Gustafsson B *et al. Angew Chem Int Ed* 1999, 38(15): 2199
- [46] Lennartson A, Olsson S, Sundberg J *et al. Angew Chem Int Ed* 2009, 48(17): 3137

- [47] Lennartson A ,Olsson S ,Sundberg J *et al.* *Inorg Chim Acta* 2010 363(1) :257
- [48] Vestergren M ,Eriksson J ,Håkansson M. *Chem Eur J* 2003 9(19) :4678
- [49] 王尊本. 综合化学实验. 第 2 版. 北京: 科学出版社 2007
- [50] Hamelin O ,Pécaut J ,Fontecave M. *Chem Eur J* 2004 10(10) :2548
- [51] Alvarez S ,Alemanyb P ,Avnir D. *Chem Soc Rev* 2005 34:313
- [52] Bosnich B ,Sullivan E A. *Inorg Chem* 1975 14(11) :2768
- [53] Mason S F. *Molecular Optical Activity and the Chiral Discriminations*. Cambridge: Cambridge University Press 1982
- [54] 金斗满 朱文祥. 配位化学研究方法. 北京: 科学出版社 1996
- [55] Lennartson A ,Håkansson M. *CrystEngComm* 2009 11(9) :1979
- [56] Faller J W ,Parr J ,Lavoie A R. *New J Chem* 2003 27(6) :899
- [57] Ziegler M ,von Zelewsky A. *Coord Chem Rev* 1998 177(1) :257
- [58] Richardson F S. *Chem Rev* 1979 79(1) :17
- [59] Bosnich B ,Harrowfield J M. *J Am Chem Soc* 1972 94(10) :3425
- [60] Telfer S G ,Tajima N ,Kuroda R. *J Am Chem Soc* 2004 126(5) :1408
- [61] Davis A V ,Fiedler D ,Ziegler M *et al.* *J Am Chem Soc* 2007 129(49) :15354
- [62] Lama M ,Mamula O ,Kottas G S *et al.* *Inorg Chem* 2008 47(18) :8000
- [63] Asakura K ,Osanai S ,Kondepudi D K. *Chirality* 2001 13(8) :435
- [64] Asakura K ,Kondepudi D K ,Martin R. *Chirality* 1998 10(4) :343
- [65] Asakura K ,Inoue K ,Osanai S *et al.* *J Coord Chem* 1998 46(2) :159
- [66] Asakura K ,Ikumo A ,Kurihara K *et al.* *J Phys Chem A* 2000 104(12) :2689
- [67] Burch K W ,Burch M A. *Chiral Analysis*. Amsterdam: Elsevier 2006
- [68] Guo F ,Casadesus M ,Cheung E Y *et al.* *Chem Comm* 2006 22(17) :1854
- [69] Casadesus M ,Coogan M P ,Davies E *et al.* *Inorg Chim Acta* 2008 361(1) :63
- [70] Wang J ,Ding D D ,Zeng L X *et al.* *New J Chem* 2010 34(7) :1394
- [71] Bine M ,Burgi H B ,Ludi A *et al.* *J Am Chem Soc* 1992 114(13) :5197
- [72] Rillema D P ,Jones D S ,Woods C *et al.* *Inorg Chem* 1992 31(13) :2935
- [73] Breu J ,Domel H ,Stoll A. *Eur J Inorg Chem* 2000(11) :2401
- [74] Breu J ,Seidl W ,Huttner D *et al.* *Chem Eur J* 2002 8(19) :4454
- [75] Huang W ,Ogawa T. *Polyhedron* 2006(25) :1379
- [76] Tissot O ,Gouygou M ,Dallemer F *et al.* *Angew Chem Int Ed* 2001 40(6) :1076
- [77] Vestergren M ,Eriksson J ,Håkansson M. *Chem Eur J* 2003 9(19) :4678
- [78] Vestergren M ,Gustafsson B ,Davidsson Ö *et al.* *Angew Chem Int Ed* 2000 39(19) :3435
- [79] Vestergren M ,Eriksson J ,Håkansson M. *J Organomet Chem* 2003 681(1) :215
- [80] Lennartson A ,Olsson S ,Sundberg J *et al.* *Angew Chem Int Ed* 2009 48(17) :3137
- [81] 宣为民.  $\beta$ -二酮配合物的拆分、不对称合成及其固体圆二色光谱研究. 厦门大学硕士学位论文 2008
- [82] Rao A S ,Pal A ,Ghosh R *et al.* *Inorg Chem* 2009 48(5) :1802
- [83] Richard M H ,Rob S. *Inorg Chem* 2009 48(21) :10476
- [84] 刘成勇 颜建新 林以玘 等. 物理化学学报 2011 ,DOI: 10.3866/PKU.WHXB201112091
- [85] Ikuko K ,Naohide M ,Masaaki K. *Inorg Chem* 2000 39(15) :3350
- [86] Nagasato S ,Katsuki I ,Motoda Y *et al.* *Inorg Chem* 2001 40(11) :2534
- [87] Katsuki I ,Motoda Y ,Sunatsuki Y *et al.* *J Am Chem Soc* 2002 124(4) :629
- [88] Rybak W K ,Skarżyńska A ,Głowial T. *Angew Chem Int Ed* 2003 42(15) :1725
- [89] Rybak W K ,Skarżyńska A. *New J Chem* 2003 27(12) :1687
- [90] Ding L ,Lin L R ,Liu C Y *et al.* *New J Chem* 2011 35(9) :1781
- [91] Faller J W ,Fontaine P P. *J Organometal Chem* 2006 691(22) :4667
- [92] Alonso P J ,Forniés J ,García-Monforte M A *et al.* *Chem Eur J* 2002 8(17) :4056
- [93] Sun Q J ,Bai T ,He G J *et al.* *Chem Commun* 2006(26) :2777
- [94] Hu M G ,Wang M ,Zhu H J *et al.* *Dalton Trans* 2010 39(18) :4440
- [95] He C ,Wang L Y ,Wang Z M *et al.* *Dalton Trans* 2002(2) :134
- [96] Bryan G S ,Tiedemann E F ,Raymond K N. *Top Curr Chem* 2006 265:147
- [97] Mal P ,Schultz D ,Beyeh K *et al.* *Angew Chem Int Ed* 2008 47(43) :8297
- [98] Liu T ,Liu X W M ,Cui Y. *Angew Chem Int Ed* 2010 49(24) :4121
- [99] Meng W J ,Breiner B ,Rissanen K *et al.* *Angew Chem Int Ed* 2011 123(15) :3541
- [100] 尤田耙 林国强. 不对称合成. 北京: 科学出版社 2006