

配位化学中的镜面对称性破缺*

——纪念配位化学创始人维尔纳首次拆分八面体 $\text{Co}(\text{III})$ 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)

摘要 镜面对称性破缺(mirror symmetry breaking, 简称 MSB) 是指在一个热力学非平衡体系中非零 ee 值的状态可以自发地从非手性或消旋态中产生的现象。随着现代 X 射线衍射技术对晶体结构的阐明以及固体 CD 光谱表征方法的日益普及, 在配位化学领域中发现的各种 MSB 现象层出不穷, 但是其预测和调控及其发生的某些真实机理仍旧是悬而未决的科学难题。本文介绍与 MSB 现象(自发拆分和绝对不对称合成)相关的概念、表征方法和实例, 并特别探讨了单核或寡聚性手性金属中心络合物 MSB 现象的研究及其应用。

关键词 镜面对称性破缺 自发拆分 光学异构 金属中心手性 CD 光谱

配位化学自创立初期就与立体化学结下了不解之缘。配位化学的奠基人维尔纳(Werner)于1893年在配位理论的第3条重要假设中明确提出“副价(配位键)的空间指向是固定的”,从而奠定了配位立体化学的理论基础^[1]。为了证明配位理论中的八面体假说,维尔纳和他的助手曾经花了近14年时间(1897~1911)苦苦摸索拆分八面体络合物的各种方法。他的学生 King 在1911年采用溴代樟脑磺酸银为拆分剂,首次成功拆分出 $\text{cis}-[\text{CoCl}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]\text{X}_2$ (en = 乙二胺, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 或 I , 图1), 从实验上证明了六配位络合物主要具有八面体几何结构特征, 为配位化学理论的确立提供了决定性的证据^[1-2]。一系列出色的工作使维尔纳荣膺1913年诺贝尔化学奖。在成功实现首次拆分之后, 维尔纳及其助手在后续的8年内又合成和拆分出含非手性双齿配体的、具有手性金属中心的 $\text{M}(\text{III})$ 络合物($\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}$ 和 Rh 等)共40多个系列(多数结果并未公开发表^[3]), 其中在1914年拆分出含不含碳原子的纯无机四核钴螯合物 $[\text{Co}\{(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4\}_3]\text{Br}_6$ 的光学对映体(图2), 不仅实验难度大, 而且被公认为是打破无机和有机立体化学界线的一个重要里程碑。但是维尔纳似乎错过了立体化学史上的一个重要发现的机会——他所合成的一些经典络合物(见本文1.2)在某些特定条件下可能产生自发拆分, 虽然他已观察到这些镜面对称性破缺现象的存在^[4-6]。

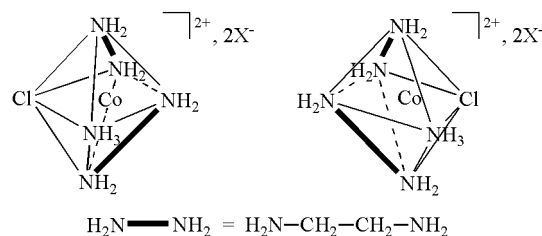


图1 Werner 及其助手首次拆分出的 $\text{cis}-[\text{CoCl}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]\text{X}_2$
($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 或 I)

自维尔纳首次拆分 $\text{cis}-[\text{CoCl}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ 迄今, 配位立体化学研究一直是配位化学领域中长盛不衰的重要研究方向。在纪念维尔纳对手性配位立体化学作出开拓性研究100周年之际, 我们在回顾维尔纳及其助手孜孜以求14年, 经过2000次分步结晶纯化手性 $\text{cis}-[\text{CoCl}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ 的艰辛实验

* 基金资助: 国家自然科学基金项目(20973136 20773098); 国家基础科学人才培养基金项目(J1030415)

** 通讯联系人: huizhang@xmu.edu.cn

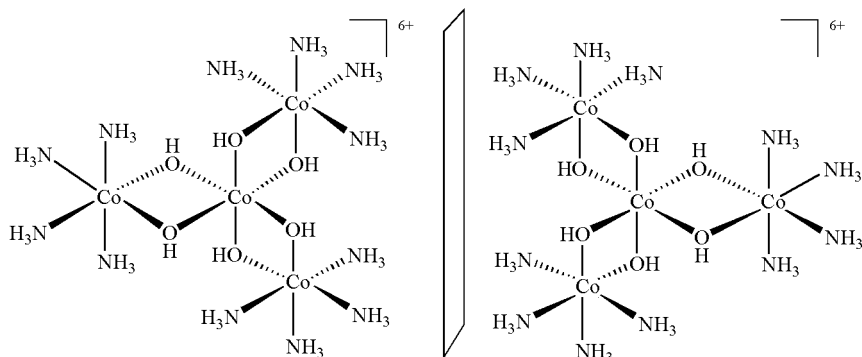


图 2 维尔纳及其助手拆分出含碳原子的纯无机螯合物 $[\text{Co}\{(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4\}_3]\text{Br}_6$

付出的同时, 惊叹配位立体化学在螺旋式上升的发展过程中为我们展示了新视野——如今在制备与 $\text{cis-}[\text{CoCl}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ 十分类似的 $\text{cis-}[\text{CoBr}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]\text{Br}_2$ 时, 不需采用任何拆分剂或其他手性源, 整个合成反应过程只需 6 分钟, 粗产物经过一次重结晶, 就有可能获得对映纯度很高的 Δ -或 Λ - $\text{cis-}[\text{CoBr}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]\text{Br}_2$ (图 3)^[7-10]。这一利用镜面对称性破缺 (mirror symmetry breaking, 简称 MSB) 来制备手性钴络合物的过程比较简单, 是本文所关注的配位化学中的 MSB 现象之一。自 2003 年以来, 厦门大学化学系共有 100 多名师生陆续进行了这一趣味盎然的配位化学综合实验^[8], 获得了有意义的统计结果。

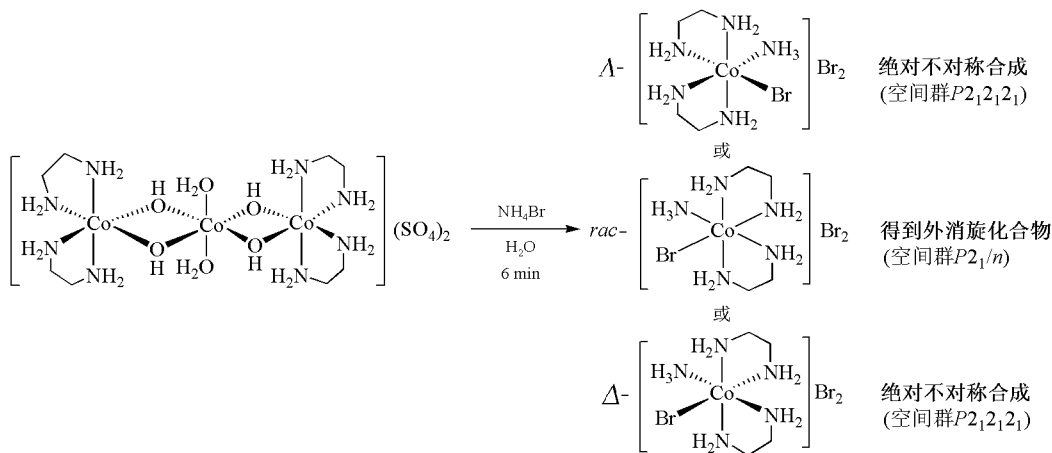


图 3 $\text{cis-}[\text{CoBr}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]\text{Br}_2$ 的制备反应可能得到的 3 种产物^[10]

随着现代 X 射线衍射技术对晶体结构的阐明以及固体 CD 光谱表征方法的日益普及, 在手性配位立体化学研究中发现的各种 MSB 现象层出不穷: 所涉及络合物的种类从简单的低配位金属络合物到复杂的高配位稀土络合物, 从单核、双核、寡聚络合物到配位聚合物 (我国科学家对配位聚合物的 MSB 研究值得关注^[11-27]); 引起 MSB 手性的来源涉及络合物所有结构层次的手性因素, 从配体的阻转异构、轴手性、螯环的手性构象, 金属中心手性、配位原子手性到超分子螺旋手性等等, 不胜枚举。这些研究极大地丰富了手性配位立体化学的深刻内涵, 进一步激发了科学家对 MSB 体系的研究兴趣。但是, MSB 现象的预测和调控, 以及揭示某些已发现 MSB 现象的真实机理仍旧是悬而未决的科学难题^[27-29]。本文只能撷取其中少许实例, 并重点介绍一些基本概念、单核或寡聚性手性金属中心 (chiral-only-at-metal) 络合物 MSB 现象的研究及其应用。

1 基本概念

1.1 镜面对称性破缺、自发拆分和绝对不对称合成

研究和探讨生命过程中的手性起源、手性传递与放大及手性相互作用的规律是人类进一步认识和了解自然界所涉及的基本问题之一。而地球上生物体普遍存在和必需存在的生物手性均一 (biohomochirality)——自然界中的 MSB, 是为了最有效地发挥其生物学功能, 例如进行自我复制、蛋白质合成、调控和最终基因表达等。

镜面对称性破缺: 在一个热力学非平衡体系(可能是某种远离平衡态的耗散结构)中非零 ee (enantiomer excess, 对映体过量百分率) 值的状态可以自发地从非手性或消旋态中产生的现象^[30]。

自发拆分 (spontaneous resolution): 消旋体结晶时产生一对相反构型纯对映异构体晶体混合物的现象。如果将自发拆分视为局部的 MSB, 则第一个 MSB 现象的发现可追溯至巴士德在低于 27°C 时对酒石酸钠盐自发拆分形成外消旋混合物的人工分离。已知在无机化合物(例如氯酸钠)^[31]、有机化合物(例如联二萘)^[32]和活性金属络合物(例如稀土 β -二酮络合物^[33-34]和五配位络合物^[35])的溶解或熔融结晶过程中, 均存在 ee 值过量的自发拆分或绝对不对称合成(或称完全自发拆分)的 MSB 现象。

绝对不对称合成 (absolute asymmetric synthesis, 简称 ASS): 在非手性环境中将非手性原料转化为产率大于 50% 的具有一定 ee 值的手性产物。即: 手性可以在一定条件下无中生有。可以是^[36]: ① 在没有任何外界手性诱导试剂作用下; ② 在圆偏振光影响下的封闭体系中的不对称合成。如前所述, 可从非手性原料出发, 在非手性环境中制备 cis -[CoBr(NH₃)(en)₂]Br₂, 如果大宗反应产物的净 ee 值不为零, 可称之为 ASS 反应。显然, 利用 ASS 制备手性化合物符合原子经济和绿色化学原则, 具有潜在应用价值。同时, 开展绝对不对称合成的机理研究对于探求生命体系中的手性起源具有重要理论意义。

1.2 外消旋体结晶的 3 种形态

由相等物质的量的一对对映体所组成的混合物或化合物称为外消旋体。在气态、液态以及溶液中, 外消旋体通常为理想的或接近于理想的混合物。因此, 在这些状态之下, 除了对偏振光的辐射会呈现不同的性质外, 外消旋体和纯对映体一般具有相同的性质。例如, 它们具有相同的沸点、折射率、液态密度和红外光谱(由于对映体识别和作用, 这些非光学性质也可能有细微的差别^[37])。

然而, 在结晶状态下, 对映体分子之间的晶间相互作用却有明显差别, 如图 4 所示, 由同一种外消旋体所得到的结晶可能分属于下述 3 种不同情况。

(1) 外消旋混合物 (racemic mixture)。当同种对映体之间的结合力大于相反对映体之间的结合力(称为同手性识别作用)时, (+) 和 (-) 分子将分别结晶, 宏观上呈现两种对映体单晶的机械混合物, 故称为外消旋混合物又称为外消旋聚集体 (conglomerate, 简称 Congl.)。Congl. 的单晶一般属于手性空间群(11 对对映异构体对)或 Sohncke 空间群^[38-39], 即每一颗独立的晶体(非孪晶)都具有手性, 且一个晶胞内的所有分子都具有相同的绝对构型。该现象可以理解为外消旋体在结晶过程中发生了自发拆分, 是本文认定的一种 MSB 现象。

(2) 外消旋化合物 (racemic compound)。当同种对映体之间的结合力小于相反对映体之间的结合力(称为异手性识别作用)时, (+) 和 (-) 分子总是配对地结晶, 就像真正的化合物一样在晶胞中出现, 共存于同一晶格中, 故称为外消旋化合物。外消旋化合物的单晶所属空间群具有中心或镜面对称性。

(3) 假外消旋体 (pseudoracemate)。这是外消旋体的一种特殊情况, 其中两种对映异构体以非等量的形式存在于晶格中, 形成的是一种固体溶液, 也称为外消旋固体溶液。产生的主要原因是同手性识别作用和异手性识别作用之间的差别很小, 结晶时两种相反构型的分子以任意比例相互混杂析出。在假外消旋体中, 两种对映体分子的排列是混乱的。

根据手性化合物自身的性质, 对不同的外消旋体形式可以采取不同的拆分方法^[40]。

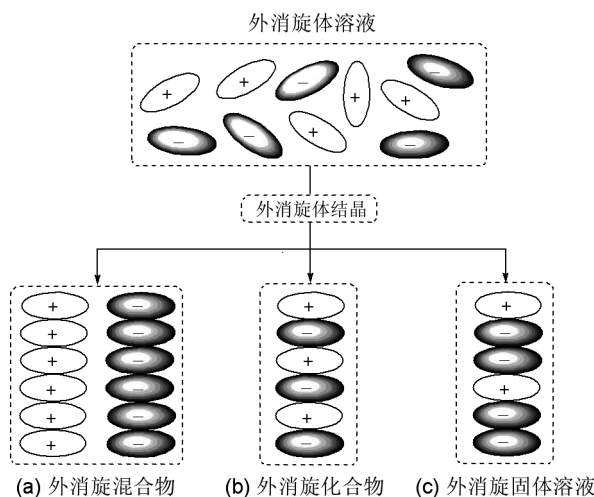


图4 外消旋体的3种结晶形式

迄今在结晶条件下发现的 MSB 体系,多半是只有在固态下才能产生构象手性的 Congl. 单晶或难溶的配位聚合物,因此已报道的固态中的 MSB 研究大多局限于所获得手性晶体的结构或固体 CD 表征,也有利用手性晶体堆砌时的手性环境来进行固态光化学反应,诱导分子产生新手性中心的精彩的手性传递实例^[41]。

合成过程的自发拆分和绝对不对称合成既有区别又有联系:对形成大宗反应产物而言,前者的 *ee* 值为零,而后者的手性获取具有随机性;在一定条件下,以 ASS 形式获得的手性晶体必须首先具有形成自发拆分的 Congl. 性质^[33,40],例如,在恒速定向搅拌下使 NaClO_3 析晶,可以获得单一手性的晶体^[30-31]以及我们曾经获得的手性 DMB 晶体^[42]。

如表 1 所示,在 MSB 体系的自发拆分中,成盐化合物的某些阳离子或阴离子可以充当所谓“Conglomerator”的角色,例如,酒石酸及其铵盐都形成外消旋化合物,而在 27°C 以下酒石酸钠铵盐(称为巴斯德盐)却能以 Congl. 形式存在, Na^+ 离子就被看作是引起巴斯德盐同手性聚集的“Conglomerator”。又例如,对于 $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2]\text{X}$ 和 $[\text{Co}(\text{ox})(\text{en})_2]\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,当 X^- 为 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 等卤素离子时,可形成 Congl.;而当前者 X^- 为 NO_3^- 或 NO_2^- ,后者的 X^- 为 PF_6^- 时,则结晶析出外消旋化合物,卤素离子也可被视为类似体系的“Conglomerator”。对于 $\text{cis-}[\text{CoBr}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]^{2+}$,当外界阴离子分别为 Br^- 、 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 或 Cl^- 时,其晶型不同,而含结晶水的准同质多晶物种也属于不同的空间群,这表明受到外界离子的影响导致在晶体中存在的氢键等非共价相互作用也会影响晶格中分子或离子的排列形式。因此,在一定条件下可通过替换络合物所含抗衡阴(阳离子)的方法使其从外消旋化合物转化成 Congl.。

1.3 外消旋体的结晶拆分法

以结晶方式进行外消旋体的分离,是拆分手性化合物的常用方法之一(图 5)。按结晶过程的不同,可分为直接结晶法和间接结晶法。直接结晶法要求外消旋体必须形成稳定的 Congl.,根据所生成的 Congl. 的不同性质可分别采用机械拆分、优先结晶拆分或部分拆分法。间接结晶法即化学拆分法,是将消旋体与拆分剂形成非对映异构体,然后利用非对映异构体之间的溶解度差异,使其中一个异构体优先结晶析出,也称为非对映异构体分步结晶法。

机械拆分主要是利用外消旋化合物与纯对映体(或 Congl.) 在不同温度下的溶解度不同,在合适的温度下使对映体单晶析出而外消旋化合物不结晶,然后根据单晶的外形不同分别检出对映体。例如,酒石酸钠铵盐在 27°C 以下结晶时,形成 $\text{NH}_4\text{Na}(\text{tart})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 Congl.,且两个对映体的半面晶外观互为镜像^[27],可借助放大镜用镊子将两种晶体分开。前已述及,虽然维尔纳在早期研究中已注意到外消旋

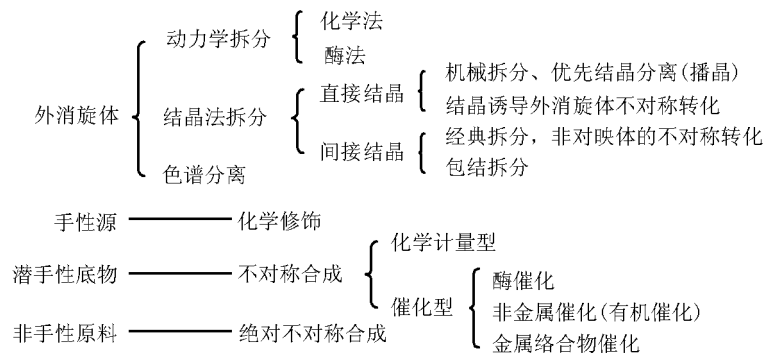
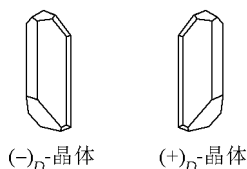


图 5 获得对映纯化合物的途径

表 1 一些经典八面体络合物及其晶体所属空间群^[1]

络合物	空间群	络合物	空间群
<i>mer</i> -[Co(NO ₂) ₃ (NH ₃) ₃]	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	[Co(ox)(en) ₂]Cl · 4H ₂ O	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>cis</i> -[Co(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₄]NO ₃	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	[Co(ox)(en) ₂]Br · H ₂ O	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>trans</i> -[Co(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₄]NO ₃	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	[Co(ox)(en) ₂]I	<i>C</i> 2
<i>trans-K</i> [Co(NO ₂) ₄ (NH ₃) ₂]	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	[Co(ox)(en) ₂]PF ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>cis</i> -[Co(NO ₂) ₂ (en) ₂]Cl	<i>P</i> 2 ₁	NH ₄ [Cr(ox)(en) ₂]Cl · H ₂ O	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>cis</i> -[Co(NO ₂) ₂ (en) ₂]Br	<i>P</i> 2 ₁	[Co(NH ₃) ₄ (ox)]I · H ₂ O	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>cis</i> -[Co(NO ₂) ₂ (en) ₂]I	<i>P</i> 4 ₁	[Co(NH ₃) ₄ (ox)]NO ₃ · H ₂ O	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>cis</i> -[Co(NO ₂) ₂ (en) ₂]NO ₂	<i>C</i> c	NH ₄ [Co(edta)] · 2H ₂ O	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>cis</i> -[Co(NO ₂) ₂ (en) ₂]NO ₃	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Rb[Co(edta)] · 2H ₂ O	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>cis</i> -[Rh(NO ₂) ₂ (en) ₂]Cl	<i>P</i> 2 ₁	<i>cis</i> -[CoBr(NH ₃)(en) ₂]Br ₂	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>cis-α</i> -[Co(NO ₂) ₂ (trien)]Cl · H ₂ O	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>cis</i> -[CoBr(NH ₃)(en) ₂]Br ₂	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>cis-α</i> -[Rh(NO ₂) ₂ (trien)]Cl	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>cis</i> -[CoBr(NH ₃)(en) ₂]Br ₂ · 2H ₂ O	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
K ₃ [Rh(ox) ₃] · 2H ₂ O	<i>P</i> 3 ₁ 21	<i>cis</i> -[CoBr(NH ₃)(en) ₂]S ₄ O ₆	<i>P</i> 2 ₁
K ₃ [Rh(ox) ₃] · 2H ₂ O	<i>P</i> 3 ₂ 21	<i>cis</i> -[CoCl(NH ₃)(en) ₂]Cl ₂	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>

化合物与单一对映体之间的溶解度差异,也曾采用类似于巴斯德的手工拆分法分离出 K₃[Rh(ox)₃] · 4.5H₂O^[6]的对映体(图6),以及合理利用播晶技术部分拆分过 [Co(ox)(en)₂]Br · H₂O、*cis*-[Co(NO₂)₂(en)₂]Cl 和 [Cr(ox)(en)₂]Br 等^[3,6]。但是他似乎没有意识到发现 MSB 体系的重要立体化学意义。现代晶体结构解析已经证明,许多维尔纳时代所合成的经典络合物都具有 Congl. 的性质^[5-6,43-44](参考表 1)。Kondepudi 和 Håkansson 则分别借助了偏光显微镜来手工分离或鉴别氯酸钠^[31]和稀土络合物 Δ/Λ-*trans*-[SmI₂(dme)₃]^[45](dme = 1,2-二甲氧基乙烷)微小手性晶体的对映体。

图 6 K₃[Rh(ox)₃] · 4.5H₂O 的一对 Congl. 晶体呈现半面晶观不同^[6]

1.4 外消旋体的不对称转化

表 1 中列出的惟手性金属中心三(双齿)或顺式二(双齿)螯合物在固态下可被自发拆分,这类络合物的金属中心(或配位多面体)手性是否在溶液中保持,取决于中心金属的取代动力学(labile 或 inert)^[1,9]。其结

晶过程的 MSB 形式多为自发拆分。但是,在一定条件下对结晶过程进行调控可能获得对映纯晶相(100% ee)^[46-47],它的形成机理可用图7所示的通式解释。这种现象被称为结晶诱导的不对称转化(crystallization-induced asymmetric transformation)或也是一种 ASS 的形式^[1,40]。近年来的研究表明,ASS 与 MSB 现象的发生密切相关。即:MSB 体系中手性的“无中生有”取决于消旋体(或准消旋体,特指溶液状态下不稳定的光学异构体)结晶时产生的第一颗手性单晶和化合物本身的外消旋活性。为此,深谙绝对不对称合成之道的 Håkansson 指出^[48]:“Only labile conglomerates can be used in absolute asymmetric synthesis”。

外消旋体的不对称转化是指将消旋体转化成其某一对映体的过程(图7),它相当于一个与外消旋化相反的过程^[40]。该过程一般具有下列特征:①该化合物的对映体在溶液中的手性构型是易变的或活性的,即易于发生外消旋化;②对映体之一将以大于50%的产率从外消旋体中被分离出来;③在不对称转化过程中,母液始终保持外消旋,因为结晶出来的对映体不断地由母液中迅速达到的外消旋平衡来补充;④当不引入某个纯对映体的晶种进行手性诱导时,反应产物手性构型是随机分布的。

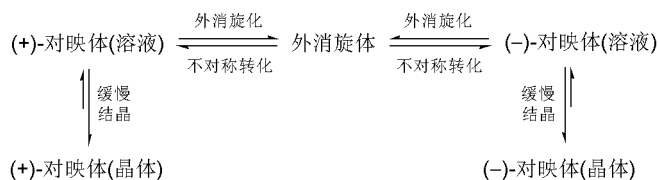


图7 外消旋体的结晶诱导不对称转化过程

若图7所示的一对对映异构体在溶液中能发生快速消旋化,再辅以手性晶种诱导时,很有可能得到对映纯晶体,实现 ASS。反之,如果手性异构体足够惰性不易消旋,则取决于分子之间精细的同手性或异手性相互作用(包括氢键等非共价相互作用,也包括分子与溶剂分子之间相互作用),或晶体堆砌时的某些特殊作用,将形成本文1.2中所述的3种外消旋体结晶形式。手性对映体之间或手性分子与周围环境的作用不同,以及某些化合物在不同条件(溶剂、温度、压力、定向搅拌等)下结晶过程中的化学(单)键旋转、弱成键作用、局部构象变化等是导致它们形成晶体析出或相对能量不同的主要原因,可能使外消旋体中析出的晶体出现两种或两种以上的空间群和晶胞参数,产生共生同质多晶型或手性多晶型现象。

必须指出,本文所讨论的 ASS 实例,均涉及图7所示的结晶诱导的不对称转化过程。这对于在溶液中活性的,而结晶时可形成 Congl. 单晶的外消旋体是通用的、明确的机理^[46-48];而对于在溶液中惰性的外消旋络合物而言,在某些外加因素(例如催化剂、温度、酸碱试剂、光照或发生电子转移)或手性拆分剂参与诱导作用下,也可能发生外消旋体转化,从而实现其中某一种对映体大过量(产率大于50%)的不对称转化^[40,49-50]。在这种情况下不一定要要求被析晶的化合物具有 Congl. 的性质,但必须要有诱发其外消旋化的条件。

1.5 配位化合物的立体异构现象

已知络合物中存在多种同分异构现象,一般分为化学结构异构和立体异构两大类^[1]。前者是由于络合物中金属-配体的成键方式不同所引起的,包括键合异构、配位异构、电离异构、水合异构等;而后者仅仅是由于络合物中各原子在空间的排列不同所形成的,包括几何异构、光学异构、配体异构和构象异构等。络合物的常见立体异构现象见图8。本文所述 MSB 体系的手性来源与络合物各种层次的立体异构现象密切相关,可归纳为以下几类:

(1) 络合物固有的平面手性(茂铁衍生物)或轴手性。

(2) 由于配体在金属周围的不对称排列引起金属中心的手性(Δ 或 Λ),即,考虑第2配位层螯环螺旋骨架引起的金属中心手性(Δ 或 Λ);也称配位多面体手性,如图9所示。

(3) 配体柔性螯环的手性构象^[1,51],如图10和图11所示。

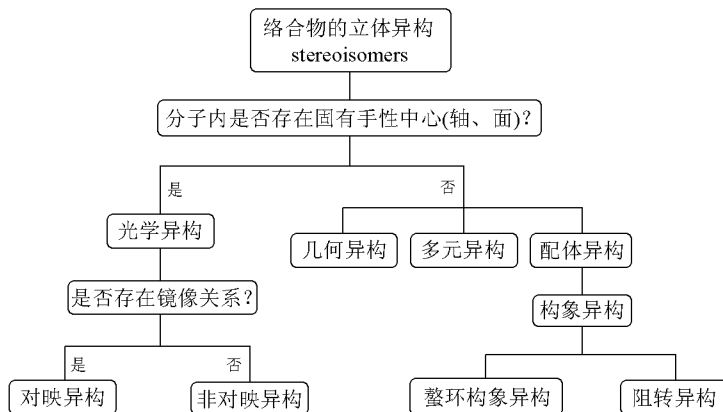
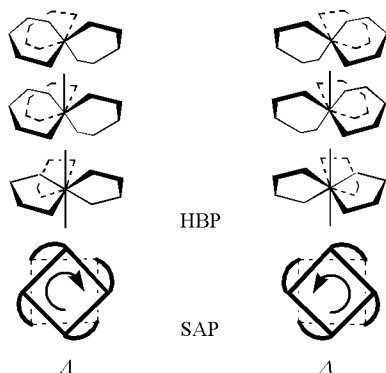
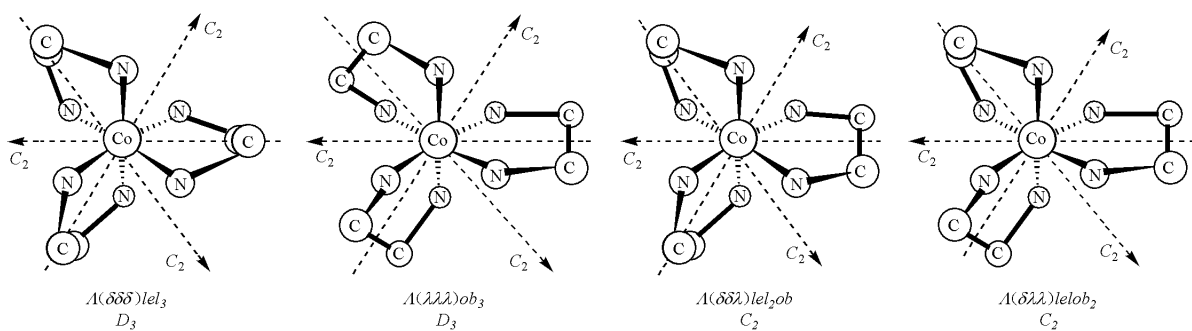


图 8 配位化合物的立体异构现象

图 9 含双齿配体的 6~8 配位络合物的配位多面体手性^[33-34, 45]图 10 $A-[Co(en)_3]^{3+}$ 可能存在的 4 种螯环构象沿 C_3 轴(垂直于纸面)观察

(4) 配体或配位原子的手性^[52-54]。例: 含有固有手性碳的配体, 手性配位磷、配位氮(如图 11)或被配位的氧原子^[55]; 配体的固有轴手性, 如手性配体 BINOL、BINAP 等。

(5) 配体的阻转异构引起的手性构象^[56](图 12), 或形成手性配位聚合物时被固定的配体轴手性^[26]。

因此 $A-[Co(en)_3]^{3+}$ 的手性来源应属于 (2) 和 (3); 而对于图 13 所示的 $\Delta-[RuCl_2(\text{chiragen})]$, 其手性则源于 (2) 和 (4)。

在对配位化学中的 MSB 体系进行的细致结构研究中, 发现了一些较罕见的手性配位立体异构现

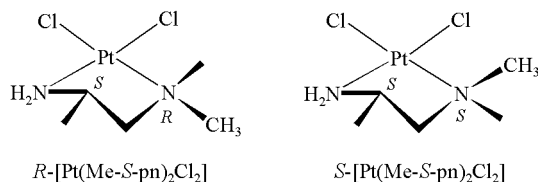


图 11 配位螯环具有 δ 构象的四方形 $\text{Pt}(\text{II})$ 络合物的非对映异构体
前缀表示配位 N 原子的手性^[52]

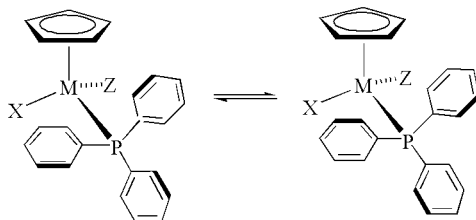


图 12 半夹心型络合物的一对非对映异构体
配体 PPh_3 上的 3 个苯基呈相反手性的螺旋排列^[56]

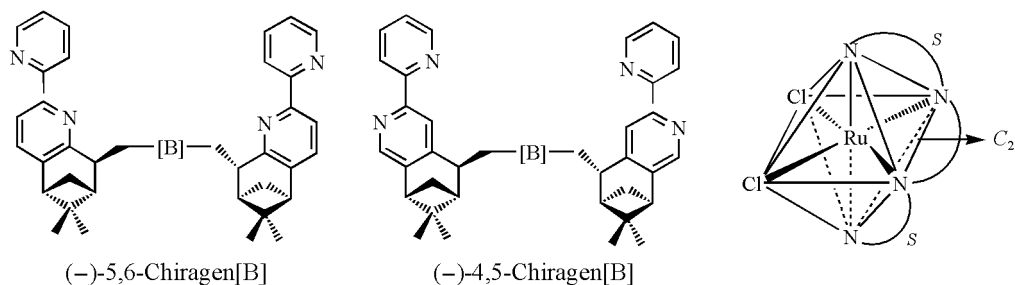


图 13 Chiragen 型配体及其手性选择性所形成的 Δ - $[\text{RuCl}_2(\text{chiragen})]$ ^[57]

象, 为配位立体化学的经典增添了精彩实例。

1.6 手性络合物的 CD 光谱表征

已知使手性金属络合物的生色团($d-d$ 、 $f-f$ 、 $\pi-\pi^*$ 或荷移跃迁) 产生 CD 信号的手性来源主要有以下 4 种^[57-59]: 超分子(寡聚) 络合物构型效应、络合物单元构型(金属中心或配位多面体的手性 Δ 和 Λ) 效应、配位螯环构象效应(δ 和 λ) 和邻位效应(vicinal effect, R 和 S) ; 一般而言, 它们对于旋转强度(可近似正比于 CD 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^[22, 60-62], 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; 而在 $d-d$ 跃迁和配体自身的 $\pi-\pi^*$ 跃迁(II) 中呈现第 2 种效应的 CD 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络合物的绝对构型^[1]。在 4 种效应中, 最难被诠释的是后两者, 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 3 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性, 难以区分^[54, 59]。

目前对配位化学中的 MSB 现象作出表征和确认, 主要手段为单晶衍射并辅以 CD 光谱^[27]。

(未完待续)