

cis-[Ni(NCS)₂tren]的镜面对称性破缺: 螯环的特殊手性构象

刘成勇 颜建新 林以玟 李丹 方雪明 章慧*

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 为了探究 *cis*-[Ni(NCS)₂tren] [tren: 三(2-氨基乙基)胺] 的手性来源, 本文采用单晶 X 射线衍射、溶液紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)光谱、固体紫外圆二色(CD)光谱和粉末 X 射线衍射(XRD)等对 *cis*-[Ni(NCS)₂tren] 的一对手性晶体进行了表征. 研究表明: 该手性晶体由结晶过程中的镜面对称性破缺而形成; 三角架型配体 tren 配位后的特殊手性构象($\delta\delta\lambda$, $\lambda\lambda\delta$)是 *cis*-[Ni(NCS)₂tren] 的主要手性来源. 络合物固体紫外 CD 谱所呈现的 Cotton 效应可能来自其螯环手性构象以及手性金属中心对 NCS⁻ 配体的 π - π^* 跃迁和荷移跃迁生色团的手性微扰. 对 20 批次合成产物进行固体 CD 检测的统计结果表明: 它们的对映体过量(ee)值在 39%–100% 之间.

关键词: 手性; 镜面对称性破缺; 螯环构象异构; 三(2-氨基乙基)胺; 固体 CD 光谱

中图分类号: O641

Mirror Symmetry Breaking of *cis*-[Ni(NCS)₂tren]: Special Chiral Conformations of Chelate Rings

LIU Cheng-Yong YAN Jian-Xin LIN Yi-Ji LI Dan FANG Xue-Ming ZHANG Hui*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: In order to explore the chiral origin of *cis*-[Ni(NCS)₂tren] [tren: tris(2-aminoethyl) amine], a pair of chiral crystals of *cis*-[Ni(NCS)₂tren] was characterized by X-ray single crystal structural analysis, solution UV-Vis-near infrared (NIR) spectroscopy, solid state UV-circular dichroism (CD), and powder X-ray diffraction (XRD) spectra. The results indicated that the chiral crystals of *cis*-[Ni(NCS)₂tren] were obtained by mirror symmetry-breaking crystallization, and the special chiral ring conformations ($\delta\delta\lambda$, $\lambda\lambda\delta$) of the coordinated tripod-type tren ligands are responsible for the chiral origin of *cis*-[Ni(NCS)₂tren]. The Cotton effects of Ni(II) complexes in the solid-state UV-CD spectra are presumably attributed to the π - π^* and charge-transfer chromophores of the NCS⁻ ligands by the chiral perturbation of the helical ring conformations and metal-centered chirality. According to the statistical results of solid-state CD spectra of *cis*-[Ni(NCS)₂tren] for twenty batch syntheses, their enantiomeric excess (ee) values are between 39% and 100%.

Key Words: Chirality; Mirror symmetry breaking; Ring conformational isomerism; Tris(2-aminoethyl)amine; Solid state CD spectroscopy

1 引言

已有的研究表明, 具有 C_3 或准 C_3 轴的分子在其结晶时很有可能发生自发镜面对称性破缺(自发拆分或绝对不对称合成),¹⁻³ 这类化合物包括含有三角

架型配体的金属络合物, 在其设计合成中, 有意识地采用可形成柔性螯环的三角架型多齿氮配体, 发生镜面对称性破缺的几率显然较高.³⁻⁷ 自 Werner 在 1893 年创立配位化学以来, 对含多齿胺螯合配体

Received: September 28, 2011; Revised: December 1, 2011; Published on Web: December 9, 2011.

*Corresponding author. Email: huizhang@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2183910.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20773098, 20973136).

国家自然科学基金(20773098, 20973136)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

[乙二胺(en)、丙二胺(1,2-pn 和 1,3-pn)、环己二胺(chxn)、二乙烯三胺(deta, 直链型)、三乙烯四胺(trien, 直链型)、三(2-氨基乙基)胺(tren, 三角架支链型)]的过渡金属络合物的配位立体化学研究长盛不衰, 并且成为了教科书中的经典.⁸⁻¹¹ 在多齿胺螯合物中,⁶⁻²⁵ 配位螯环上的单键旋转使其折叠, 可能产生丰富多样的手性构象异构体, 通常它们之间的互变异构位垒较低, 在溶液中主要以平衡混合物形式存在, 但是在固态或某些特殊溶液条件下, 所产生的特定低能态手性构象可能被固定下来, 从而被单晶结构分析(手性空间群)^{6-11,14-16,18-20} 和较罕见的溶液、固体或计算圆二色(CD)光谱^{8,9,11,12,25} 观察到. 虽然早期对含双齿胺配体的叁(螯合)或双(螯合)型经典络合物的螯环手性构象已做出详细研究, Avnir 等在其综述中也提及三角架型配体的螯环构象异构容易获得手性晶体,¹ 但是近期在对含 tren 的金属络合物^{6,7,22,23} 进行晶体结构分析时, 作者并没有对螯环的构象尤其是手性晶体^{6,7} 中的配位螯环手性构象进行解析.

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四种:^{8-12,24-28} 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. 迄今第一种效应虽已有实例,²⁹ 但未见其详细讨论; 而在 $d-d$ 跃迁和配体自身(IL)的 $\pi-\pi^*$ 跃迁中呈现第二种效应的 CD 谱通常直观明晰, 易于被初学者理解, 经常被用来关联手性络合物的绝对构型.^{8-11,28,29} 在四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和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.^{11,12}

尽管在已有的报道中曾经分别对在溶液中可“锁住”构象手性的 $[\text{Co}(R/S\text{-pn})_3]^{3+}$ ($\text{pn}=1,2\text{-pn}$, 括号内的 R/S 表示螯环上的手性碳)^{8,9,30,31} 和 $R/S\text{-}[\text{PtCl}_2(\text{Me-S-pn})]$ (前缀 R/S 表示其中一个配位 N 原子具有手性)^{9,11,32} 的溶液 CD 光谱所呈现的构象效应和邻位效应做出过详细探究, 但迄今采用溶液 CD 光谱检测这两种效应的实例仍不多见. 而以上提及的含多

齿氮螯合物的手性晶体,^{3-7,14-16,18-20} 也较少被固体 CD 光谱表征.^{3,4} 究其原因可能是: (1) 大多数配位螯环(例如乙二胺)的手性构象难以在溶液中保持; (2) 这两种效应引起的 Cotton 效应较弱; (3) 固体 CD 光谱的实际应用有一定难度.¹¹ 相关研究还发现, 这两种效应的 CD 特征一般只能通过它们诱导相邻生色团产生的加合 Cotton 效应来间接观察. 例如, 早期对于 $[\text{Co}(R/S\text{-pn})_3]^{3+}$ 和 $R/S\text{-}[\text{PtCl}_2(\text{Me-S-pn})]$ 的手性光学活性的研究, 就是通过观测其手性构象或邻位效应对相应络合物 $d-d$ 跃迁微扰的 CD 光谱性质而实现的. 我们的近期研究工作^{33,34} 表明, 如果对一个活性手性络合物不作出溶液和固体 CD 光谱的对比研究, 贸然将其晶体结构等同于溶液结构是很不妥的; 换言之, 即使对于在溶液中不易发生螯环构象转换的手性丙二胺络合物, 如果没有进行固液 CD 谱的比较研究, 很难将晶体结构与其溶液 CD 谱关联. 因此建议采用固体 CD 光谱表征手段, 对固态下络合物螯环手性构象异构体进行验证.

如图 1 所示, 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三个五元环,¹ 并且可能存在四种螯环手性构象形式: $\delta\delta\delta$ 、 $\lambda\lambda\lambda$ 、 $\delta\delta\lambda$ 和 $\lambda\lambda\delta$. Matsumoto 等³⁻⁵ 自行设计合成了三角架型六齿氮配体, 并对自发拆分所形成络合物的晶体结构及其固体 CD 光谱进行了关联, 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 $d-d$ 跃迁生色团或配体的 $\pi-\pi^*$ 生色团的手性微扰.

Das 等⁷ 在 2009 年报道了 $cis\text{-}[\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{tren}]$ 的自发镜面对称性破缺现象, 认为其分子水平的手性可以传递至超分子水平, 并以分子间氢键($\text{N-H}\cdots\text{S}$) 作用解释同手性的 $cis\text{-}[\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{tren}]$ 分子按左手

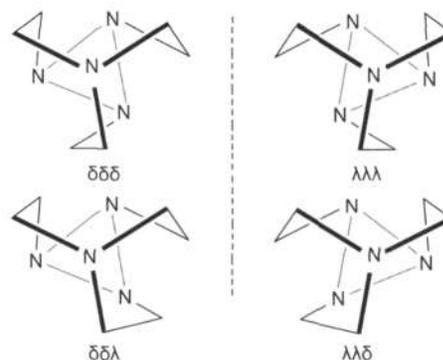


图 1 三角架式 tren 配体的四种配位螯环手性构象
Fig.1 Four chiral ring conformations of tripod-type tren ligand

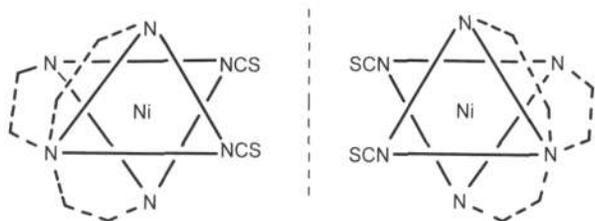


图2 Das等⁷提出的 *cis*-[Ni(NCS)₂tren]的一对“对映体”

Fig.2 Two “enantiomeric” representations of *cis*-[Ni(NCS)₂tren] proposed by Das *et al.*⁷

螺旋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2),并采用很有限的实验统计方法来说明该体系属于“绝对不对称合成”。随后, Richard等³⁵在指出该文的谬误时,认为如图2所示的 *cis*-[Ni(NCS)₂tren]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。

当 *cis*-[Ni(NCS)₂tren]在结晶过程中发生镜面对称性破缺时,可推测图1所示的某种手性螯环构象在固态时被“固定”下来,成为该分子手性的来源,并诱导了手性晶体中的超分子螺旋手性。类似现象也被 Bernal等⁶在 *cis*-[Co(N₃)₂tren]X (X=Br, I)的手性晶体结构中观察到,但是该文同样没有详细描述络合物结构中螯环的特殊手性构象,也没有用固体 CD 光谱对其手性特征进行进一步表征。鉴于这类精细手性立体化学现象的罕见及其在固体 CD 光谱表征上的难度,¹¹也为了纠正 Das等的失真报道,本文参考文献⁷方法合成了手性 *cis*-[Ni(NCS)₂tren],主要采用单晶分析和固体 CD 光谱对其进行表征和结构关联,还用统计方法研究了镜面对称性破缺现象。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

日本 JASCO 公司 J-810 型圆二色分光偏振仪、德国 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪、美国瓦里安公司 Cary 5000 紫外-可见-近红外分光光度计、德国布鲁克公司 Bruker Smart Apex 2000 CCD 衍射仪、荷兰 Panalytical 公司 Panalytical X'pert PRO 粉末 X 射线衍射仪等。

醋酸镍[Ni(OAc)₂·4H₂O]、硫氰酸铵、甲醇、无水

乙醇、无水乙醚、氯化钾均购自国药集团化学试剂有限公司,为分析纯试剂。tren 购于 Sigma-Aldrich 公司。

2.2 络合物的合成

按照文献⁷的合成方法,将 0.25 g 的醋酸镍完全溶于 50 mL MeOH/H₂O(体积比 1:1)混合溶剂中,加入 0.29 g 的 tren 和 0.16 g 的硫氰酸铵,静置混合溶液使其自然蒸发至有大量晶体析出,抽滤,收集蓝色块状晶体,依次用少量去离子水、无水乙醇和水乙醚洗涤多次,风干得 0.2529 g 的晶体(按 Ni(OAc)₂·4H₂O 计算,产率为 79.0%)。按 C₈H₁₈N₆S₂Ni 计算的元素分析理论值(%): C 29.92, H 5.65, N 26.17; 实验值(%): C 30.01, H 5.18, N 26.82。

2.3 固体 CD 光谱表征

在固体 CD 光谱测定中,^{10,33,34,36-43}采用 KCl(使用前在 100 °C 下真空干燥 5 h 并冷却,⁴²置于干燥器中备用)为稀释剂,以 1%(质量分数)的样品在红外光谱压片机上压制成片膜,每次取一颗单晶(或有代表性的大宗粉末样品)与 100 倍于样品质量的 KCl 一起研磨压片,测此片膜的固体 CD 光谱。由于该化合物室温下在溶液中发生快速消旋(手性构象转换),本文未能测得其溶液 CD 光谱。

2.4 晶体结构测试

挑选合适的 Ni(II)络合物单晶,在 Bruker Smart Apex 2000 CCD 衍射仪上收集衍射数据,利用石墨单色器单色化了的 Mo K_α射线(λ=0.071073 nm),在 173 K 下以 ω-φ 扫描方式收集衍射数据,然后运用 Bruker 的 SAINTPLUS 程序将数据还原,同时运用 SADABS 程序进行经验吸收校正。应用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序⁴⁴直接法解析和精修结构。单胞所属晶体的空间群由 WINGX1.64⁴⁵辅助验证,使用 ORTEP-III 软件⁴⁶制作晶体结构图。所有非氢原子采用全矩阵最小二乘法进行结构精修。所有非氢原子都做各向异性精修。理论加氢,对氢原子各向同性并且修正热参数。

单晶结构分析表明:同一次合成中可能存在 *cis*-[Ni(NCS)₂tren]的一对对映体,其分子结构见图 3。两种手性晶体均为 Sohncke 空间群 P2₁2₁2₁,主要晶体学数据见表 1(详见补充材料中的表 S1)。本文所得一种新的构象异构体(λλδ)-*cis*-[Ni(NCS)₂tren]的主要键长和键角见补充材料中的表 S2。可观测点精修最终偏离因子(*R*)值和 Flack 参数都较小,能够确定绝对构型。(λλδ)-*cis*-[Ni(NCS)₂tren]的晶体学数

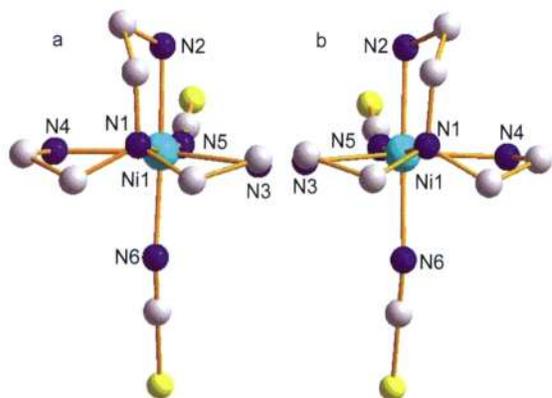


图3 $(\lambda\lambda\delta)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂(tren)] (a)和 $(\delta\delta\lambda)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂(tren)] (b)的配位环境

Fig.3 Coordination environments of $(\lambda\lambda\delta)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂(tren)] (a) and $(\delta\delta\lambda)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂(tren)] (b)

据已存于英国剑桥晶体学数据中心 (CCDC 838517). 在晶体结构分析和单晶固体CD测试中均未发现外消旋化合物单晶存在.

2.5 粉末XRD表征

在XRD测试中, 我们通过对比单晶、大宗粉末和晶体数据拟合XRD谱图, 来分析产物的物相. 因为所得产物中一颗单晶的质量不足以用于XRD测试, 本文通过固体CD检测来获取同一种对映体的单晶样品. 具体做法如下: 挑选一颗较大的单晶, 切取约0.1 mg碎片按照2.3节中的KCl压片方法测试其固体CD, 该单晶的余下部分用于XRD测试; 多次重复以上实验, 收集足量(约50 mg)相同CD信号的一批单晶后, 经过充分研磨混匀用于测试. 因此分别获得两种对映体单晶的实测XRD数据. 大宗产物的XRD数据通过以下方法获得: 收集同一批次合成产物的晶体, 经充分研磨混匀后取其中的50 mg用于测试. 以上三种样品测试XRD数据的衍射角均为

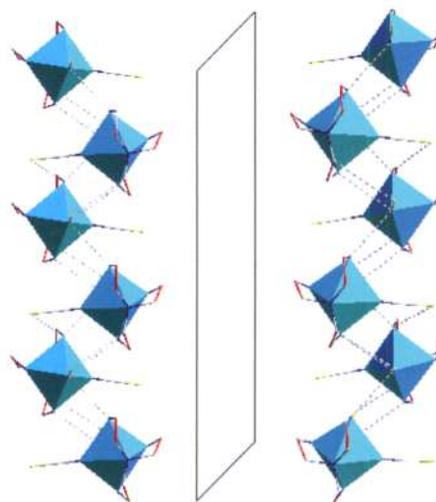


图4 沿**b**轴观察的 $(\lambda\lambda\delta)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂(tren)] (左)和 $(\delta\delta\lambda)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂(tren)] (右)的一维螺旋链

Fig.4 Stereoview of the single helical chains of $(\lambda\lambda\delta)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂(tren)] (left) and $(\delta\delta\lambda)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂(tren)] (right) along the *b* axis

Dotted lines indicate N—H···S hydrogen bond.

5°–60°. 理论拟合XRD谱图时分别采用本文合成的一对对映体 $(\lambda\lambda\delta)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂(tren)]和 $(\delta\delta\lambda)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂(tren)]的晶体数据通过X'Pert Plus软件进行拟合获取. XRD表征数据见补充材料中的图S3.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构分析

3.1.1 *cis*-[Ni(NCS)₂(tren)]的结构分析

图3为 $(\lambda\lambda\delta)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂(tren)]和 $(\delta\delta\lambda)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂(tren)]的配位环境, 图4为沿**b**轴观察的 $(\lambda\lambda\delta)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂(tren)]和 $(\delta\delta\lambda)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂(tren)]的一维螺旋链. 从图3和图4可以看出, tren中的四个N原子和两个NCS⁻中的N原子与Ni配位后构成变形八面

表1 *cis*-[Ni(NCS)₂(tren)]的晶体学数据和精修结果

Table 1 Crystallographic and structural refinement parameters for *cis*-[Ni(NCS)₂(tren)]

Item	Value		
empirical formula	C ₈ H ₁₈ N ₆ S ₂ Ni ($\lambda\lambda\delta$)	C ₈ H ₁₈ N ₆ S ₂ Ni ($\delta\delta\lambda$)	C ₈ H ₁₈ N ₆ S ₂ Ni ($\delta\delta\lambda$) ⁷
<i>T</i> /K	173(2)	173(2)	298(2)
crystal system (space group)	orthorhombic (<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁)	orthorhombic (<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁)	orthorhombic (<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁)
unit cell dimensions			
<i>a</i> /nm	0.85026(15)	0.85640(13)	0.8646(4)
<i>b</i> /nm	1.0754(2)	1.08133(2)	1.0852(5)
<i>c</i> /nm	1.4591(3)	1.4654(3)	1.4704(7)
volume/nm ³	1.3342(4)	1.3570(4)	1.3797(4)
<i>Z</i>	4	4	4
calculated density/(mg·cm ⁻³)	1.599	1.572	1.546
final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.0295, <i>wR</i> ₂ =0.0717	<i>R</i> ₁ =0.0212, <i>wR</i> ₂ =0.0512	<i>R</i> ₁ =0.0250, <i>wR</i> ₂ =0.0613
absolute structure parameter	0.019(14)	0.018(11)	0.03(2)

体, 配体 *tren* 与 Ni 形成三个五元环, 并且关于准 C₃ 轴(N1-Ni1 键)呈螺旋状排列. 进一步分析该化合物中三个五元环的构象可发现: 图 3a 的分子结构中, N1、C1、C2、N2、Ni1, N1、C3、C4、N3、Ni1 和 N1、C5、C6、N4、Ni1 构成的五元环构象分别为 λ 、 λ 、 δ , 其分子式可以写作 $(\lambda\lambda\delta)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂tren], 在图 3b 所示对映体中, N1、C1、C2、N2、Ni1, N1、C3、C4、N3、Ni1 和 N1、C5、C6、N4、Ni1 构成的五元环构象分别为 δ 、 δ 、 λ , 类似地, 可将其分子式表示为 $(\delta\delta\lambda)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂tren]. 如图 4 所示晶体中的螺旋链示意图表明, 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, 使得分子手性在空间上得到有效传递至超分子水平. 手性分子在 *b* 轴方向上以螺旋的方式堆积, 其螺距为 1.075 nm. $(\lambda\lambda\delta)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂tren] 和 $(\delta\delta\lambda)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂tren] 分别以右手和左手螺旋方式堆积.

根据 XRD 表征(补充材料中的图 S3)可知, 该化合物两种对映体单晶 XRD 衍射谱图和大宗粉末 XRD 谱图基本一致; 另外, 该化合物的实际测试 XRD 粉末衍射谱图(包含两种对映体和大宗粉末)与通过晶体数据拟合的 XRD 谱图基本一致. 通过上述对比可知所获产物均为纯相, 属于同一种晶型.

3.1.2 固态 *cis*-[Ni(NCS)₂tren] 手性来源的讨论

如前所述, *cis*-[Ni(NCS)₂tren] 中 *tren* 配位后形成三个五元环, 其螯环单键可以自由旋转, 在溶液中具有螯环手性构象的络合物是活性的, 可能以多种手性构象异构体存在, 且相互平衡, 此时的络合物溶液表现为外消旋.

结晶过程中分子间的弱相互作用对分子之间的手性识别具有重要作用.^{10,27} 配位 *tren* 螯环的两种不同手性构象 $\lambda\lambda\delta$ 和 $\delta\delta\lambda$ 使 *cis*-[Ni(NCS)₂tren] 在固态下成为手性分子, 由于同手性分子间的氢键相互作用大于异手性分子之间的氢键相互作用, 使得该化合物在结晶过程中发生自发拆分的镜面对称性破缺现象. 因此可认为: *cis*-[Ni(NCS)₂tren] 中配位螯环的特殊手性构象及氢键的同手性传递作用使该化合物自发拆分成为手性晶体.

3.2 *cis*-[Ni(NCS)₂tren] 的溶液电子光谱和固体 CD 光谱分析

CD 光谱作为分析手性化合物立体结构和电子跃迁的重要谱学手段, 配合 X 射线单晶衍射或其他结构分析方法, 可以提供手性分子的绝对构型、优势构象以及有关反应机理等方面的信息, 同时还是

其它谱学方法难以替代的光谱指纹技术.^{10,47} 近年来随着晶体工程和手性高分子材料等领域的迅速发展, 固体 CD 光谱被广泛应用于手性配位聚合物、手性大分子难溶物以及具有动力学活性且只能以手性晶体形式存在的手性化合物的表征.^{10,33,34,36,43}

由于 *cis*-[Ni(NCS)₂tren] 的构象手性只能在结晶状态被固定下来, 而且该化合物在水、甲醇和乙醇等溶剂中均难以溶解, 因此采用 KCl 压片法测其固体 CD 光谱就成为手性光学性质测试的首选. 图 5 和图 6 分别示出 *cis*-[Ni(NCS)₂tren] 的溶液 UV-Vis-NIR 和固体 CD 光谱.

由图 5 可见, *cis*-[Ni(NCS)₂tren] 在不同浓度下的溶液吸收光谱主要呈现五个吸收峰(λ_{\max} (ϵ)), 分别位于 930 nm (253 mol⁻¹·L·cm⁻¹), 562 nm (134 mol⁻¹·L·cm⁻¹), 360 nm (174 mol⁻¹·L·cm⁻¹), 301 nm (2665 mol⁻¹·L·cm⁻¹) 和 212 nm (50000 mol⁻¹·L·cm⁻¹) 处. 若将 *cis*-[Ni(NCS)₂tren] 视为准八面体络合物, 则在 930、562、360 nm 处的较弱吸收峰可分别指认为 ³A_{2g}→³T_{2g}、³A_{2g}→³T_{1g}(³F) 和 ³A_{2g}→³T_{1g}(³P) 的自旋允许 *d*-*d* 跃迁,^{10,11,48} 从其摩尔消光系数(ϵ)可以看出其跃迁强度较具有对称中心的正八面体 Ni(II) 络合物($\epsilon < 10$ mol⁻¹·L·cm⁻¹) 大得多, 这与该络合物具有缺乏对称中心的低对称性结构有关,¹⁰ 而在 Ni(II) 的八面体络合物中经常发生的伴随 ³A_{2g}→³T_{1g}(³F) 的自旋禁阻 ³A_{2g}→¹E_g 跃迁没有被观察到; 在 301 和 212 nm 两处的吸收峰或可分别归属为配体 NCS⁻ 自身的 π - π^* 跃迁²³ (可以 NH₄NCS 的吸收光谱作为佐证, 见补充材料图 S4) 以及络合物中配体到中心金属的荷移跃迁.

如图 6 所示, 一对 $(\lambda\lambda\delta)/(\delta\delta\lambda)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂tren]

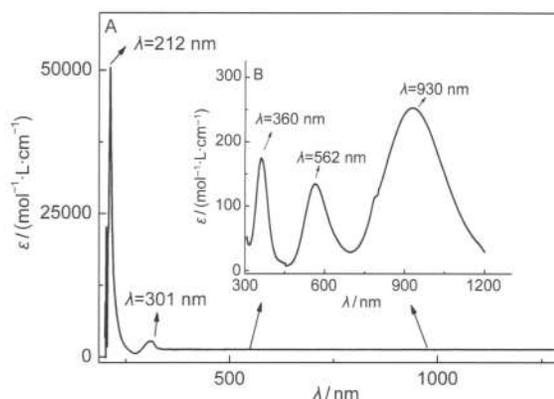


图 5 *cis*-[Ni(NCS)₂tren] 溶液的 UV-Vis-NIR 谱
Fig.5 Solution UV-Vis-NIR spectra of *cis*-[Ni(NCS)₂tren]
(A) The concentration of *cis*-[Ni(NCS)₂tren] in methanol is 1.45×10^{-6} mol·L⁻¹; (B) The concentration of *cis*-[Ni(NCS)₂tren] in *N,N*-dimethyl formamide is 4.36×10^{-4} mol·L⁻¹.

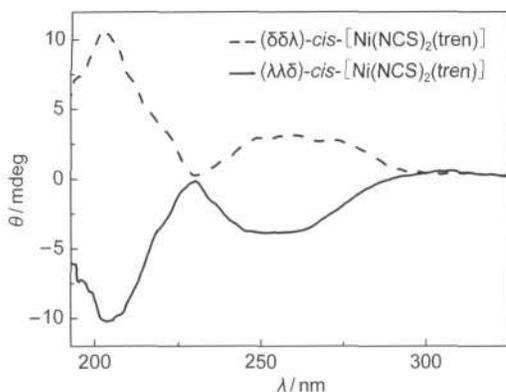


图6 $(\lambda\lambda\delta)$ -(1)和 $(\delta\delta\lambda)$ -(1)的单晶KCl压片固体CD光谱
Fig.6 Solid state CD spectra of single crystal $(\lambda\lambda\delta)$ -(1) and $(\delta\delta\lambda)$ -(1)

对映体的固体CD光谱曲线互成镜像. 当采用同一颗单晶同时用于单晶测试和固体CD光谱关联时发现: $(\delta\delta\lambda)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂tren]在190–350 nm波段呈现正 Cotton 效应, 而 $(\lambda\lambda\delta)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂tren] 呈现负 Cotton 效应. 在260和210 nm两处的UV-CD谱带与溶液UV光谱在200–305 nm之间的两处吸收峰(301和212 nm)基本对应, 可认为它们来自于螯环的手性构象以及手性金属中心对配体NCS⁻的非手性 π - π^* 和LMCT生色团的微扰. 此外, 从晶体结构看, 在*a*轴方向上相邻络合单元的NCS⁻配体之间的最近距离(按C原子之间的距离量度)仅为0.3526 nm, 这表明不同分子中的NCS⁻生色团之间的作用可能与同一分子中螯环的手性构象对生色团的作用相当, 因此, 并不排除N-H...S氢键形成的超分子螺旋手性对相关生色团的诱导作用. 但是这些指认还需通过理论计算来加以验证.

如引言中所述, 早期通过观测由构象效应诱导 *d-d*跃迁的溶液CD信号, 从而实现了对含手性双齿胺络合物[Co(*R/S*-pn)₃]³⁺和*R/S*-[PtCl₂(Me-*S*-pn)]手性构象的表征, 而Matsumoto等⁴也在其研究中观察到含三角架六齿氮配体的Ni(II)络合物具有Vis-NIR区域*d-d*跃迁的固体CD性质. 尽管本文测得了较高浓度的*cis*-[Ni(NCS)₂tren]的溶液UV-Vis-NIR谱, 其三个特征*d-d*跃迁吸收峰均清晰可见, 但经过多次努力选取不同的KCl片膜浓度仍无法观察到手性*cis*-[Ni(NCS)₂tren]的Vis-NIR区域*d-d*跃迁生色团的固体CD信号, 我们猜测可能是该化合物单一手性异构体中两个螯环的相反手性构象 δ 和 λ 相互抵消, 因此其手性构象效应不足以微扰原本就比较弱的*d-d*跃迁产生Cotton效应. 本文的多次重复实验结果还表明, Das等⁷在报道及其补充材料中给出的

固体CD光谱的信号强度均较小($\theta < 2$ mdeg), 因此令人难以置信.

3.3 对*cis*-[Ni(NCS)₂(tren)]合成中的镜面对称性破缺现象的讨论

Das等⁷采用以下方法来证明络合物在结晶过程中发生了完全自发拆分: 对4次合成实验中每一次合成所获得的晶体任意挑选5个用于固体CD测试, 20次测试的结果类似, 从而证明每一次合成的晶体都为同一种手性构型. 他们的主观片面性在于: 任意挑选的少量几颗单晶固体CD光谱既不能代表大宗产物的固体CD光谱, 也不能说明大宗产物的对映纯度.

Håkansson等⁴⁹认为对活性稀土络合物手性晶体大宗产物对映纯度的定量测试可以采用固体CD光谱方法: 在同样的测试条件下, 当相同浓度的大宗产物片膜与单晶样品片膜的固体CD信号强度相同时, 可认为构成大宗产物的分子为一种绝对对映体; 如果相同浓度下大宗产物片膜的固体CD信号强度比单晶片膜的CD信号要小, 则认为大宗产物由某一种对映体过量的两种构型的对映体构成. 但鉴于片膜制样和操作者的因素, 不可能使每个片膜完全一致, 以及在某些灵敏波段可能呈现的“浓度效应”,³⁶我们认为这种方法只能提供半定量的比较.

通过半定量对比20次平行实验的大宗产物(见补充材料中的图S5)和单晶固体CD光谱(图6)的信号强度, 发现它们的ee值在39%–100%之间, 其中有15次为 $(\delta\delta\lambda)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂tren]对映体过量, 另5次为 $(\lambda\lambda\delta)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂tren]对映体过量. 大宗产物的ee值为100%的可视为绝对不对称合成, 而小于100%的属于部分自发拆分, 在20次平行实验中有12次为绝对不对称合成, 8次为部分自发拆分. 对20批次合成样品进行固体CD检测的统计结果表明: 结晶过程中的镜面对称性破缺现象介于ee值过量的自发拆分和绝对不对称合成(完全自发拆分)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“绝对不对称合成”的结论是以偏概全的.

4 结论

通过重复Das等人的实验, 本文获得以下结论:

(1) 合成所得 $(\lambda\lambda\delta)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂tren]与已报道的 $(\delta\delta\lambda)$ -*cis*-[Ni(NCS)₂tren]互为对映体, 该络合物在结晶过程中发生了自发的镜面对称性破缺;

(2) 发现配体 tren 的特殊螯环手性构象($\delta\delta\lambda$, $\lambda\lambda\delta$)是形成 *cis*-[Ni(NCS)₂tren]手性晶体的手性来源, 同手性分子间的氢键(N—H \cdots S)弱相互作用, 增强了分子间的手性识别能力, 并且使得分子手性在整个空间上得到有效传递为超分子螺旋手性, 因此形成手性晶体;

(3) *cis*-[Ni(NCS)₂tren]的固体 CD 光谱的 Cotton 效应可能来自于手性构象($\delta\delta\lambda$, $\lambda\lambda\delta$)两种特殊形式、手性金属中心以及氢键作用形成的超分子螺旋手性对配体 NCS⁻的 π - π^* 跃迁和络合物 LMCT 生色团的手性微扰, 并且进行了单晶结构与固体 CD 光谱的绝对构型关联;

(4) 对 20 批次合成样品进行固体 CD 检测的统计结果表明: 它们的 ee 值在 39%—100%之间, 说明结晶过程中的镜面对称性破缺现象介于 ee 值过量的自发拆分和绝对不对称合成(完全自发拆分)之间。

研究表明, Das 等⁷报道对实验结果的解释是错误或片面的! 研究中发现非手性配体 tren 配位后的特殊手性构象($\delta\delta\lambda$, $\lambda\lambda\delta$)导致了 *cis*-[Ni(NCS)₂tren]分子的手性, 同手性的分子通过氢键链接将手性传递至超分子水平, 此精细手性立体化学现象首次成功地被固体 CD 谱明确表征。对这类配位螯环的手性构象异构及其手性光谱性质的探讨, 为相关手性配位立体化学研究提供了值得借鉴的实例。

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- Alvarez, S.; Alemany, P.; Avnir, D. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34* (4), 313.
- Brock, C. P.; Dunitz, J. D. *Chem. Mater.* **1994**, *6* (8), 1187.
- Nagasato, S.; Katsuki, I.; Motoda, Y.; Sunatsuki, Y.; Matsumoto, N.; Kojima, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (11), 2534.
- Katsuki, I.; Matsumoto, N.; Kojima, M. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (15), 3350.
- Katsuki, I.; Motoda, Y.; Sunatsuki, Y.; Matsumoto, N.; Nakashima, T.; Kojima, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (4), 629.
- Saha, M. K.; Fronczek, F. R.; Rees, L. H.; Bernal, I. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6* (8), 983.
- Rao, A. S.; Pal, A.; Ghosh, R.; Das, S. K. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (5), 1802.
- Purcell, K. F.; Kotz, J. C. *Inorganic Chemistry*; W. B. Saunders Company: Philadelphia, 1977; pp 642–644.
- Mason, S. F. *Molecular Optical Activity and the Chiral Discriminations*; Cambridge University Press: Cambridge, 1982; Chapter 7.
- Zhang, H. *Coordination Chemistry—Principles and Applications*; Chemical Industry Press: Beijing, 2009. [章慧. 配位化学—原理与应用. 北京: 化学工业出版社, 2009.]
- Jin, D. M.; Zhu, W. X. *Study Methods of Coordination Chemistry*; Science Press: Beijing, 1996; Chapter 7. [金斗满, 朱文祥. 配位化学研究方法. 北京: 科学出版社, 1996: 第七章.]
- Bosnich, B.; Harrowfield, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94* (10), 3425.
- Aoki, T.; Matsumoto, K.; Ooi, S.; Kuroya, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 159.
- Bernal, I. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *96* (1), 99.
- Bernal, I.; Cetrullo, J. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *150* (1), 75.
- Bernal, I.; Cetrullo, J. *Inorg. Chem.* **1993**, *32* (19), 4098.
- Bernal, I.; Cetrullo, J. *J. Coord. Chem.* **1993**, *28* (1), 89.
- Bernal, I.; Cetrullo, J.; Myrczek, J. *J. Coord. Chem.* **1993**, *30* (1), 29.
- Bernal, I.; Myrczek, J.; Cai, J. *Polyhedron* **1993**, *12* (10), 1149.
- Nakagawa, H.; Ohba, S.; Asakura, K.; Miura, T.; Tanaka, A.; Osanai, S. *Acta Cryst.* **1997**, *53* (2), 216.
- Gerard, K. J.; Morgan, J.; Steel, P. J.; House, D. A. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *260* (1), 27.
- Bernal, I.; Somoza, F.; Chen, Y. C.; Massoud, S. S. *J. Coord. Chem.* **1997**, *41* (3), 233.
- Bose, D.; Rahaman, S. H.; Ghosh, R.; Mostafa, G.; Ribas, J.; Hung, C. H.; Ghosh, B. K. *Polyhedron* **2006**, *25* (3), 645.
- Nie, F. M.; Dong, Z. Y. *J. Chem. Crystallogr.* **2011**, *41* (1), 1.
- Wang, Y.; Wang, Y. K.; Wang, J. M.; Liu, Y.; Yang, Y. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (25), 8839.
- Richardson, F. S. *Chem. Rev.* **1979**, *79* (1), 17.
- Okawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *92*, 1.
- Ziegler, M.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177* (1), 257.
- Davis, A. V.; Fiedler, D.; Ziegler, M.; Terpin, A.; Raymond, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (49), 15354.
- Dwyer, F. P.; Garvan, F. L.; Shulman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (2), 290.
- McCaffery, A. J.; Mason, S. F.; Norman, B. J. *Chem. Commun.* **1965**, No. 1, 49.
- Bosnich, B.; Sullivan, E. A. *Inorg. Chem.* **1975**, *14* (11), 2768.
- Zhou, N.; Wan, S. G.; Zhao, J.; Lin, Y. J.; Xuan, W. M.; Fang, X. M.; Zhang, H. *Science in China Series B: Chemistry* **2009**, *52* (11), 1851.
- Lin, Y. J.; Wan, S. G.; Zou, F.; Wang, Y. K.; Zhang, H. *New J. Chem.* doi: 10.1039/C1NJ20430K.
- Richard, M. H.; Rob, S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (21), 10476.
- Ding, L.; Lin, L. R.; Liu, C. Y.; Li, H. K.; Qin, A. J.; Liu, Y.; Song, L.; Zhang, H.; Tang, B. Z.; Zhao, Y. F. *New J. Chem.* **2011**, *35* (9), 1781.

- (37) Pescitelli, G.; Kurtán, T.; Florke, U.; Kröhn, K.; Krohn, K. *Chirality* **2009**, *21* (1E), E181.
- (38) Kuroda, R.; Honma, T. *Chirality* **2000**, *12* (6), 269.
- (39) Spitz, C.; Dähne, S. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (36), 8664.
- (40) Castiglioni, E.; Biscarini, P.; Abbate, S. *Chirality* **2009**, *21* (1E), E28.
- (41) Bilotti, I.; Biscarini, P.; Castiglioni, E.; Ferranti, F.; Kuroda, R. *Chirality* **2002**, *14* (9), 750.
- (42) Minguet, M.; Amabilino, D. B.; Wurst, K.; Veciana, J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **2001**, *5*, 670.
- (43) Zhang, H.; Chen, Y. C.; Wang, F.; Qiu, X. M.; Li, L.; Chen, J. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2006**, *22* (6), 666. [章 慧, 陈渊川, 王 芳, 邱晓明, 李 丽, 陈坚固. 物理化学学报, **2006**, *22* (6), 666.]
- (44) Sheldrick, G. M. *SHELXS97 and SHELXL97*; University of Göttingen: Germany, 1997.
- (45) Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837.
- (46) Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 657.
- (47) Wang, F.; Zhang, H.; Li, L.; Hao, H. Q.; Wang, X. Y.; Chen, J. G. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17* (14), 2059.
- (48) Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed.; Elsevier Science: New York, 1984; pp 507–520.
- (49) Lennartson, A.; Vestergren, M.; Håkansson, M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11* (6), 1757.