

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 20520110153741

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

惟手性金属中心铁、钌和锇八面体络合物的
合成、结构与应用初探

Preliminary Studies on Synthesis, Structure and Applications of
Chiral-only-at-metal Octahedral Iron, Ruthenium and Osmium
Complexes

邹 方

指导教师姓名: 章 慧 教 授

吴安安 副教授

专业名称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2016 年 8 月

论文答辩时间: 2016 年 11 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 8 月

惟手性金属中心铁、钌和锇八面体络合物的合成、结构与应用初探

邹方

指导教师: 章慧教授 吴安安 副教授

厦门大学

Doctor Dissertation

**Studies on Synthesis, Structure, Stereochemistry and
Applications of Chiral-only-at-metal Octahedral Iron,
Ruthenium and Osmium Complexes**

Fang Zou

Supervisor

Prof. Hui Zhang

Department of Chemistry, Xiamen University,

Xiamen, 361005

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密（ ），在年解密后适用本授权书。
2. 不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

厦门大学博硕

目 录

中文摘要	i
Abstract	ii
英文简写索引及部分化合物缩写	iii
第一章 绪论	1
1.1 关于对称性和手性的简介	1
1.2 手性立体化学研究	3
1.3 手性光谱简介及确定手性化合物绝对构型的方法	5
1.3.1 手性光谱简介	5
1.3.2 确定手性化合物绝对构型的方法	6
1.3.2.1 X-射线单晶衍射法	6
1.3.2.2 ECD 光谱法	7
1.3.2.3 VCD 光谱法	9
1.4 获得对映纯化合物的途径	10
1.5 手性光学开关	12
1.5.1 电致变圆二色开关	13
1.5.2 光致变圆二色开关	15
1.5.3 pH 值调控圆二色开关	17
1.6 手性金属中心络合物在不对称催化方面的应用	18
1.7 金属络合物抗癌药物简介	22
1.7.1 铂类	22
1.7.2 钌类	23
1.7 超分子金属螺旋体络合物	25
1.8 本论文选题依据、研究目标和研究内容	27
参考文献	30
第二章 手性金属中心钌-钒苯双核络合物的合成及在芳香酮不对称	36

氢化氢转移反应中的应用	
2.1 前言	36
2.2 实验试剂及仪器	38
2.2.1 试剂	38
2.2.2 仪器	38
2.3 实验步骤	39
2.3.1 桥配体 2,2'-联嘧啶(bpym)的合成	39
2.3.2 <i>rac/Λ/Δ</i> -[Ru(bpy) ₂ (μ-bpym)Os(CHC(PPh ₃)CHC(PPh ₃)CH)][PF ₆] ₃ Cl 的合成	39
2.3.2.1 <i>rac</i> -[Ru(bpy) ₂ Cl ₂]的合成	39
2.3.2.2 <i>rac-cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (py) ₂]Cl ₂ 的合成	40
2.3.2.3 <i>Λ/Δ-cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (py) ₂][dibenzoyl-D-tartrate]的合成	40
2.3.2.4 <i>rac/Λ/Δ</i> --[Ru(bpy) ₂ (bpym)][PF ₆] ₂ 的合成	41
2.3.2.5 <i>rac/Λ/Δ</i> -[Ru(bpy) ₂ (μ-bpym)Os(CHC(PPh ₃)CHC(PPh ₃)CH)][PF ₆] ₃ Cl	42
的合成	
2.3.3 表征及催化ATH反应步骤	43
2.4 结果与讨论	43
2.4.1 晶体结构	43
2.4.2 UV-Vis 及 ECD 光谱	44
2.4.3 核磁共振	45
2.4.4 钌-钌苯双核络合物催化芳香酮的 ATH 反应	47
2.4.4.1 反应温度的影响	47
2.4.4.2 碱添加量的影响	48
2.4.4.3 反应时间的影响	49
2.4.4.4 不同构型催化剂的影响	49
2.4.5 其它芳香酮的氢化	51
2.4.5.1 不同苯基烷基酮的催化氢转移氢化	51

2.4.5.2 苯环含取代基的芳香酮的催化氢转移氢化·····	52
2.5 本章小结 ·····	53
参考文献 ·····	55
第三章 Λ/Δ-[Ru(bpy)₂(curcumin)]PF₆ 的合成, 电致变色和圆二色及与 DNA 作用效果初探	59
3.1 前言 ·····	59
3.2 实验试剂及仪器 ·····	63
3.2.1 试剂·····	63
3.2.2 仪器·····	64
3.3 实验步骤 ·····	64
3.3.1 姜黄素 (Curcumin)的纯化·····	64
3.3.2 Λ/Δ -[Ru(bpy) ₂ (curcumin)]PF ₆ 的合成·····	64
3.3.3 表征方法·····	65
3.3.3.1 UV-vis-NIR 光谱·····	65
3.3.3.2 ECD 光谱·····	65
3.3.3.3 循环伏安·····	65
3.3.3.4 电致变色·····	65
3.3.3.5 电致变 ECD·····	66
3.3.3.6 与生物质粒 DNA 的作用·····	66
3.4 结果与讨论 ·····	67
3.4.1 UV-vis-NIR 光谱·····	66
3.4.2 ECD 光谱·····	68
3.4.3 循环伏安·····	69
3.4.4 电致变色·····	70
3.4.5 电致变圆二色·····	73
3.4.6 与 DNA 的相互作用·····	73

3.5 本章小结	75
参考文献	76
第四章 双核三螺旋 Fe(III)络合物的合成、晶体结构及光谱性质研究	79
4.1 前言	79
4.2 实验试剂及仪器	80
4.2.1 试剂	80
4.2.2 仪器	81
4.3 实验步骤	81
4.3.1 配体 BOBA 的合成	81
4.3.2 络合物 $\text{Fe}_2(\text{BOBA})_3$ 的合成	82
4.3.3 络合物 $\text{Cd}(\text{BOBA})_2(\text{py})_3$ 的合成	82
4.3.4 表征, 光谱分析及理论计算	83
4.3.4.1. X-射线单晶结构分析	83
4.3.4.2. UV-vis 光谱	83
4.3.4.3. 荧光光谱	83
4.3.4.4. 理论计算	83
4.4 结果与讨论	84
4.4.1 设计合成	84
4.4.2 晶体结构	84
4.4.2.1. 配体 BOBA 的晶体结构	84
4.4.2.2. 螺旋体络合物 $\text{Fe}_2(\text{BOBA})_3$ 的晶体结构	84
4.4.2.3. 七配位络合物 $\text{Cd}(\text{BOBA})_2(\text{py})_3$ 的晶体结构	87
4.4.3 谱学表征	88
4.4.3.1 配体 BOBA 的 NMR 谱图	88
4.4.3.2 X-射线衍射图	88
4.4.3.3 UV-vis 光谱	90

4.4.3.4 荧光光谱·····	91
4.4.4 理论计算·····	91
4.4.4.1 配体 BOBA 的理论计算研究·····	91
4.4.4.2 配体 BOBA 和络合物 $\text{Fe}_2(\text{BOBA})_3$ 和 $\text{Cd}(\text{BOBA})_2(\text{py})_3$ 的理论计算 研究·····	93
4.5 本章小结 ·····	95
参考文献 ·····	96
第五章 全文总结与未来研究展望 ·····	101
附录 I 部分补充数据 ·····	104
附录 II 博士攻读期间发表论文 ·····	120
致 谢 ·····	121

Contents

Abstract in Chinese	i
Abstract in English	ii
List of Abbreviations and Structures of Main compounds	iii
1. Introduction	1
1.1 Symmetry and Chirality	1
1.2 Chirality and Stereochemistry	3
1.3 Chiroptical Spectroscopy and Methods for Determining Absolute Configuration of Chiral Compounds	5
1.3.1 Chiroptical Spectra.....	5
1.3.2 Methods for Determining Absolute Configuration of Chiral Compounds.....	6
1.3.2.1 X-ray single crystal diffraction.....	6
1.3.2.2 ECD Spectroscopy and Cotton Effect.....	7
1.3.2.3 VCD Spectroscopy.....	9
1.4 Strategies of Obtaining Enantiopure Compounds	10
1.5 Chiroptical Switch	12
1.5.1 Electro-triggered ECD Spectra Switches.....	13
1.5.2 Light-triggered Chiroptical Switches.....	15
1.5.3 PH-switchable Chiroptical Switches.....	17
1.6 Chiral-only-at-Metal Complexes as Asymmetric Catalysts	18
1.7 Metal Complexes as Anti-cancer Drugs	22
1.7.1 Platinum Complexes.....	22
1.7.2 Ruthenium Complexes.....	23
1.8 Supramolecular Metal Helicate Complexes	25
1.9 Bases, Objectives and Contents for Designing this Thesis	27
References	30
2. Synthesis and Application of Chiral-only-at-Metal Dinuclear Ruthenium-Osmabenzene Complexes	36
2.1 Introduction.....	36
2.2 Experimental Reagents and Instruments.....	38
2.2.1 Reagents.....	38
2.2.2 Instruments.....	38
2.3 Procedures of Experiments.....	39
2.3.1 Synthesis of 2,2'-Bipyrimidine.....	39
2.3.2 Synthesis of <i>rac</i> / Λ / Δ -[Ru(bpy) ₂ (μ -bpym)Os(CHC(PPh ₃)CHC(PPh ₃)CH)][PF ₆] ₃ Cl.....	39
2.3.2.1 Synthesis of <i>rac</i> -[Ru(bpy) ₂ Cl ₂].....	39
2.3.2.2 Synthesis of <i>rac-cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (py) ₂]Cl ₂	40

2.3.2.3 Synthesis of Λ/Δ - <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (py) ₂][dibenzoyl-D-tartrate]	40
2.3.2.4 Synthesis of <i>rac</i> / Λ/Δ --[Ru(bpy) ₂ (bpym)][PF ₆] ₂	41
2.3.2.5 Synthesis of <i>rac</i> / Λ/Δ -[Ru(bpy) ₂ (μ -bpym)Os(CHC(PPh ₃)CHC(PPh ₃)CH)]	40
[PF ₆] ₃ Cl	
2.3.3 Measurement and Procedure for the Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones	43
2.4 Results and Discussion	43
2.4.1 Crystal Structure	
2.4.1 UV- <i>vis</i> and ECD Spectra	45
2.4.2 NMR	46
2.4.3 ATH of Aromatic Ketones by Ru-Os Complex	48
2.4.3.1 Influence of Temperature	48
2.4.3.2 Influence of Addition of KOH	49
2.4.3.3 Influence of Reaction Time	50
2.4.3.2 Influence of Configuration of Catalysts	50
2.4.4 Results of Transfer Hydrogenation of Other Aromatic Ketones	52
2.4.4.1 Influence of Alkyl Groups	52
2.4.4.2 Influence of Various Substituted Group on Benzene-Ring	53
2.5 Summary of the Chapter	54
References	56
3. Synthesis and Studies on Electro-triggered UV-<i>vis</i> & ECD spectra Switches and DNA Unwinding of Λ/Δ-[Ru(bpy)₂Curcumin] PF₆	59
3.1 Introduction	63
3.2 Experimental Reagents and Instruments	63
3.2.1 Reagents	64
3.2.2 Instruments	64
3.3 Procedures of Experiments	64
3.3.1 Purification of Curcumin	64
3.3.2 Synthesis of Λ/Δ -[Ru(bpy) ₂ (curcumin)]PF ₆	65
3.3.3 Measurement	65
3.3.3.1 UV- <i>vis</i> Spectra	65
3.3.3.2 ECD Spectra	65
3.3.3.3 Cyclic Voltammogram	65
3.3.3.4 Electro-triggered UV- <i>vis</i> spectra	66
3.3.3.5 Electro-triggered CD spectra	67
3.3.3.6 Unwinding of DNA	68
3.4 Results and Discussion	68
3.4.1 UV- <i>vis</i> Spectra	69
3.4.2 ECD Spectra	69
3.4.3 Cyclic Voltammogram	71

3.4.4 Electro-triggered UV- <i>vis</i> spectra	72
3.4.5 Electro-triggered ECD spectra	73
3.4.6 Unwinding of DNA	75
3.5 Summary of the Chapter	75
References	76
4. Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Studies of Dinuclear Triple-Stranded Helicate Iron(III) Complex	79
4.1 Introduction	79
4.2 Experimental Reagents and Instruments	80
4.2.1 Reagents	80
4.2.2 Instruments	81
4.3 Procedures of Experiments	81
4.3.1 Synthesis of Ligand BOBA	81
4.3.2 Synthesis of Complex Fe ₂ (BOBA) ₃	82
4.3.3 Synthesis of Complex Cd(BOBA) ₂ (py) ₃	82
4.3.4 Measurement and Theory Calculations	83
4.3.4.1 X-ray Single Crystal Structure	83
4.3.4.2 UV- <i>vis</i> Spectra	83
4.3.4.3 Fluorescence Spectra	83
4.3.4.4 Theory Calculations	83
4.4 Results and Discussion	84
4.4.1 Design and Synthesis	84
4.4.2 Crystal Structure	84
4.4.2.1 Crystal Structure of Ligand BOBA	84
4.4.2.2 Crystal Structure of Complex Fe ₂ (BOBA) ₃	85
4.4.2.3 Crystal Structure of Complex Cd(BOBA) ₂ (py) ₃	87
4.4.3 Spectral Characterization	88
4.4.3.1 NMR of Ligand BOBA	88
4.4.3.2 Crystal Structure of Ligand BOBA, Complex Fe ₂ (BOBA) ₃ and Cd(BOBA) ₂ (py) ₃	88
4.4.3.3 UV- <i>vis</i> Spectra	90
4.4.3.4 Fluorescence Spectra	91
4.4.4 Theory Calculations	91
4.4.4.1 Theory Calculations of Ligand BOBA	91
4.4.4.2 Theory Calculations of Spectra of Ligand BOBA, Complex Fe ₂ (BOBA) ₃ and Cd(BOBA) ₂ (py) ₃	93
4.5 Summary of the Chapter	95
References	96
5. Conclusions and Prospects for Further Investigation	101

Appendix I Additional Characterization Data	104
Appendix II Publications during PhD Study	120
Acknowledgement	121

廈門大學博碩

摘 要

八面体金属络合物因其丰富多彩的立体化学性质以及在手性识别分离、不对称催化、手性传感、手性光学开关、发光材料,金属药物等领域的广泛应用,一直以来都是配位化学的热点研究领域之一。本论文主要以手性金属中心单核双联吡啶合钕络合物为基本单元,选取不同的配体对其进行修饰,成功合成了一系列结构新颖、性能独特的手性金属中心络合物。利用单晶 X-射线衍射等多种表征手段确定了这些化合物的结构,并对其不对称催化性能、手性光学开关与抗肿瘤等性能进行了研究。全文共分为五章:

第一章为绪论,首先简单介绍了对称性和手性以及手性光谱学的基本常识;其次,介绍了手性八面体络合物的配位立体化学、确定手性化合物绝对构型的研究方法以及获得对映纯化合物的方法;接下来介绍了八面体络合物在手性光学开关、不对称催化,抗癌药物以及构建超分子结构等方面的应用;最后,讨论了当前手性金属中心研究领域所面临的问题与挑战,并对本论文的选题意义和工作进展进行了概述。

第二章为手性金属中心钕-钡苯双核络合物的合成及在芳香酮不对称氢化氢转移(ATH)反应中的应用。通过单核手性金属中心钕络合物与钡苯反应设计合成一对手性目标产物及其外消旋体并对后者进行了单晶结构分析以及多重谱学(NMR、UV-vis 和 ECD 等)表征。首先将所合成的钕-钡苯双核络合物应用于催化苯乙酮的不对称氢转移氢化反应,仔细考察了温度、时间以及碱添加量等对不催化效率的影响并确定出最优催化条件;然后将所合成的钕-钡苯双核络合物运用于其它不同的芳香酮底物的 ATH 反应,也都获得了一定的转化率和 *e.e.* 值。结果表明:钕-钡苯双核络合物在催化苯乙酮的 ATH 反应中可达 87.3 % 的转化率和 43.4 % 的 *e.e.* 值,在催化其它芳香酮反应中,最好的结果是底物为 1-四氢萘酮时(转化率: 45 %, *e.e.* 值: 47 %)。

第三章主要涉及利用含自由基的配体姜黄素与自行拆分的的手性金属中心钕络合物配位,制备出一对手性目标产物并对其进行了详实表征(NMR、MS、UV-vis 和 ECD 等),并利用激子手性方法确定了它们的绝对构型。然后重点研究了它们的电致变色和电致变圆二色性质,结果发现其电致变色开关性能较好:可重复多次且具有一定的耐疲劳度,具有用作电致变色开关的潜力;此外,它们的圆二色 Cotton 效应会随电化学氧化还原发生一定的变化,但暂时还无法实现通过电化学调控来实现 ECD 信号的可逆变化;最后,通过琼脂糖凝胶电泳法来检测所合成的含姜黄素的的手性金属中心钕络合物与质粒 DNA pBR322 的作用效果,结果表明两种不同绝对构型的金属络合物都显示了良好的解螺旋效果,具有用作抗癌药物的前景。

第四章主要是设计合成了一种含有两个 β -二酮基团和一个羧酸基团的功能新配体 BOBA,将其分别与简单金属铁和镉盐反应可得到同手性聚集的双核三螺旋铁络合物和

单核七配位镉络合物。通过 X-射线单晶和粉末衍射、元素分析(EA)、红外光谱(IR)等对配体和络合物的结构进行了详细表征。对配体和两个金属络合物分别进行 UV-vis 和荧光光谱表征, 结果表明: 双核三螺旋铁(III)络合物在溶液中的荧光强度分别比配体和具有 d^{10} 构型的七配位金属镉络合物增强了近 30 倍和 20 倍, 这是在含三价铁离子且具有 Fe_2L_3 型双核三螺旋结构的络合物中迄今为止所观察到的最强发光现象。最后, 通过 TD-DFT 理论计算研究来解释双核三螺旋 $[\text{Fe}_2(\text{BOBA})_3]$ 络合物荧光增强的原因, 即, 荧光增强主要来源于配体在配位前后激发态结构的变化所引起发光机理的变化。

第五章对论文工作进行了总结和展望。

关键词: 手性配位立体化学, 电致变圆二色开关, 金属苯, 催化不对称氢转移

Abstract

Octahedral complexes have been one of hot topics in the field of coordination chemistry, owing to their diverse topologic structures and potential applications in chiral separation, asymmetric catalysis, enantioselective sensor, luminescent materials and metal drugs. In this dissertation, mononuclear chiral-only-at-metal Ruthenium complexes were decorated by different kinds of ligands and utilized as the building unit to synthesize chiral-only-at-metal complexes with novel structures and exploitable functions. Then, the structures of these compounds were determined by single-crystal X-ray diffraction and their applications on asymmetric catalysis and anti-tumor were also explored. This dissertation consists of the following five chapters:

Chapter 1 is the introduction, which firstly discusses symmetry, chirality and basic knowledge of chiroptical spectra; secondly, coordination stereochemistry of chiral octahedral complexes, methods for determining absolute configurations of chiral compounds and obtaining of enantiopure compounds are briefly reviewed; the applications of chiral octahedral complexes on chiroptical switches, asymmetric catalysis, anti-cancer drugs are also introduced. Finally, the main problems and challenges of the field of chiral-only-at-metal complexes are discussed, and research objectives of the dissertation are also briefly presented.

In chapter 2, the application of chiral-only-at-metal binuclear Ruthenium-Osmabenzene complexes in asymmetric transfer hydrogenation has been investigated. The target complexes were prepared by mononuclear chiral-only-at-metal Ruthenium complexes and Osmabenzene, which were carefully characterized by single crystal X-ray analysis, NMR, UV-vis, ECD and so on. And their applications as catalysts for the asymmetric transfer hydrogenation (ATH) of various aromatic ketones were explored. At first, transfer hydrogenation of acetophenone to the corresponding alcohol in isopropanol was investigated as the probe reaction. And the influence of temperature and reacting time has been studied. The results indicated that these complexes could efficiently catalyze ATH of acetophenone with conversion 87.3 % and 43.4 % *e.e.* And the binuclear complexes can also catalyze the asymmetric transfer hydrogenation (ATH) of other aromatic ketones, giving the corresponding chiral alcohols with conversion up to 45% and 47% *ee*. It is the first study on the application of chiral-only-at-metal binuclear Ruthenium-Osmabenzene complexes in catalyzing the asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones.

In chapter 3, a pair of chiral target compounds were prepared by the radical-based ligand Curcumin and chiral-only-at-metal Ruthenium complexes in a one-step reaction, which were further comprehensively characterized by NMR, MS, UV-vis, ECD and so on. Then, their electro-triggered UV-vis properties were explored. As a result, their redox property can repeat for several times, which indicates that the compounds have potentialities to be applied as electro-triggered UV-vis switches. And their electro-triggered UV-vis ECD properties were also preliminarily tested. As a result, the Cotton effects have some changes under electrochemistry redox, but cannot be reversibly driven as electrochemically chiroptical switches. Finally, the unwinding effects of the DNA pBR322 by the chiral-only-at-metal Ruthenium complexes were studied by the electrophoresis analysis, and both Δ and Λ configuration of the ruthenium complexes shew almost the same anti-tumor activities.

In chapter 4, a new bis- β -diketone ligand 3,5-bis-(3-oxobutanoyl)benzoic acid (BOBA), has been

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩