

# 手性金属络合物的立体选择性合成

## 章 慧 陈洪斌 李岩云 周朝晖 高景星

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘 要** 手性金属络合物的立体选择性合成是一项重要且具有挑战性的课题。本文着重介绍几类手性多齿配体的设计合成及其对具有中心金属手性的八面体络合物立体选择性合成的手性诱导作用,概述了近年来手性金属络合物立体选择性合成的新进展。同时还涉及了手性金属络合物催化剂立体选择性合成的新课题。

**关键词** 手性络合物 立体选择性合成 手性多齿配体 金属中心手性 手性诱导

## Stereoselective Synthesis of Chiral Metal Complexes

Zhang Hui, Chen Hongbin, Li Yanyun, Zhou Zhaohui, Gao Jingxing

(Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid State Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The stereoselective synthesis of chiral metal complexes is important and challenging. In this article, an account on its new developments including the stereoselective synthesis of some chiral metal catalysts was briefly reviewed, especially focusing on the design and synthesis of the chiral polydentate ligands which are capable of inducing chirality at the metal centers in octahedral complexes.

**Key words** Chiral metal complexes, Stereoselective synthesis, Chiral polydentate ligands, Chirality at the metal center, Chiral induction.

金属络合物手性的发现和认识对早期配位化学理论的建立起了积极的作用。它在生物无机化学<sup>[1]</sup>、不对称催化<sup>[2~4]</sup>、超分子化学<sup>[5]</sup>等化学分支学科中都具有重要的应用,已知在一些重要体系中精确的分子识别和严格的结构匹配都与手性密切相关。

随着对手性金属络合物的深入研究,对其光学纯度要求越来越高。目前除了利用色谱分离、非对映异构体盐分步结晶等常用的拆分方法外,还可类似于有机化学中的不对称合成方法,立体选择地制备手性金属络合物。

### 1 手性金属络合物立体选择性合成的定义

手性金属络合物的立体选择性合成(也称不对称合成)是指在合成过程中,当体系引入手性源(通常是手性配体)时,某个特定手性金属中心的构型会优先于另一个相反手性构型而形成。虽然合成所得产物可能为非对映异构体混合物,但根据 IUPAC 的建议,如果产物中两个非对映异构体的比例不为 1:1,则该合成就可称为立体选择性合成<sup>[6]</sup>。

章 慧 女, 46 岁, 副教授, 主要从事配位化学的教学与研究工作。 E-mail: huizhang@jingxian.xmu.edu.cn

国家自然科学基金(20171037, 20073034)、福建省自然科学基金(C0020001)和教育部《高等学校骨干教师资助计划》资助项目  
2002-03-29 收稿, 2002-09-16 修回

虽然早在 1920 年 Smirnoff 就提出了络合物立体选择性合成的概念,但由于络合物中不同中心金属和配体所产生的几何构型的多样性,导致了各种复杂的异构体问题,使得络合物的立体选择性合成相当困难<sup>[7]</sup>。只是在近 10 年来由于手性催化和超分子化学学科发展的促进和各种现代结构分析手段对复杂结构的探明,此领域的研究才得以进一步发展。近年来 von Zelewsky 等对络合物的立体选择性合成作了较深入研究并进行了综述<sup>[6-8]</sup>,而国内在此方面的系统研究还比较少见。本文主要以单核八面体络合物中心金属手性构型<sup>[9]</sup>*D*或*L*的立体选择性合成为例,概要介绍近年来手性金属络合物立体选择性合成的新进展。

Okawa 等认为,金属离子与配位环境之间的的手性相互作用通过如下三种主要机理进行<sup>[10-12]</sup>:

- (1) 邻位效应(中心金属的手性是由配体手性中心的存在引起的);
- (2) 构象效应(中心金属的手性是由螯环上的手性原子诱导引起的);
- (3) 构型效应(中心金属的手性是由其周围螯环的不对称取向引起的)。

一般而言,分别起因于三种效应诱导的手性络合物光学活性的大小按(1) < (2) < (3)的顺序递增。因此,当配体具有手性或其它可诱导中心金属手性的结构因素时,可以通过圆二色(CD)光谱中与配体场作用有关的吸收带所呈现的 Cotton 效应来考察手性金属络合物的立体选择性形成<sup>[10]</sup>。

手性金属络合物的立体选择性合成避免了由于多个手性中心(配体和金属中心同时具有手性)产生的大量异构体混合物问题,并且所得的络合物的手性金属中心通常不容易发生外消旋化<sup>[13]</sup>,因此,与烦琐的拆分方法相比,立体选择性合成具有明显的优越性。

## 2 手性金属络合物立体选择性合成的方法与策略

手性金属络合物的立体选择性合成是伴随着学科的发展对配位化学家提出的具有挑战性的课题,因为它涉及复杂的立体化学问题并受各种因素的制约,实践证明它比手性有机化合物的立体选择性合成要困难得多<sup>[6, 14, 5]</sup>。除了配体和中心金属离子的合理选择外,其它如溶剂效应<sup>[16, 17]</sup>、氢键效应<sup>[18-20]</sup>、配体间非共价键作用<sup>[10]</sup>等因素对立体选择性也有重要的影响。因此在设计手性金属络合物的立体选择性合成时,必须充分考虑各种因素的影响,寻求有效的合成方法和策略。已有的文献报道中有以下几种方法值得借鉴:(1) 引入具有特殊结构的手性多齿配体,如“CHIRAGEN”(英文 Chirality Generator 的缩写)型系列配体<sup>[6,9,21,22]</sup>或其它多齿配体<sup>[23,24]</sup>;(2) 由非手性配体与中心金属自组装形成螺旋(helical)配位聚合物(这种立体选择性的自组装是通过分子间氢键相互作用实现的<sup>[18-20]</sup>);(3) 通过配体自识别作用(ligand self-recognition)由简单金属盐和外消旋手性配体反应可以实现自发拆分(spontaneous resolution)得到含手性配体的手性金属络合物<sup>[10,25-28]</sup>。上述方法中以 1)最为常见,在生物体系中天然存在的某些手性配体同样具有手性诱导作用<sup>[7]</sup>;(2)和(3)则必须精心设计选择配体和中心金属,不排除所得结果有一定的偶然性。本文将主要关注手性配体诱导的手性金属络合物的立体选择性合成。

根据配位化学基本原理,若以手性配体 *L*<sup>\*</sup>替代非手性金属络合物中类似结构的非手性配体,不但会引起原来的非手性金属络合物对称性的改变(分子中原有的对称面σ或对称中心*i*可能消失),而且可能使金属中心具有手性(可由图 1 说明)<sup>[17,29]</sup>。一般将得到非对映异构体的混合物(*D*-*ML*<sup>\*</sup>:*L*-*ML*<sup>\*</sup> = 1:1, 第一种情况),但并不排除在某些特定条件下,将立体选择性地优先形成具

有手性金属中心的非对映异构体中的一种( $D\text{-ML}^*:L\text{-ML}^* = 1:1$ , 第二种情况)。对于后者, 其所采用的手性配体通常为多齿配体, 所带取代基与中心金属或其它配体具有合适的空间相互作用, 从而立体选择性地形成具有中心金属手性的络合物。仔细考察近年来在手性催化领域中扮演着重要角色的一些优秀手性配体(如 BINAP、BINOL 等)与中心金属配位形成手性催化剂的过程<sup>[30,31]</sup>, 不难发现其中一些手性催化剂的合成实际上已经达到了很高的立体选择性, 说明这些手性配体在诱导中心金属手性形成过程中是很好的手性源, 是立体选择性合成方法 1) 的首选对象。

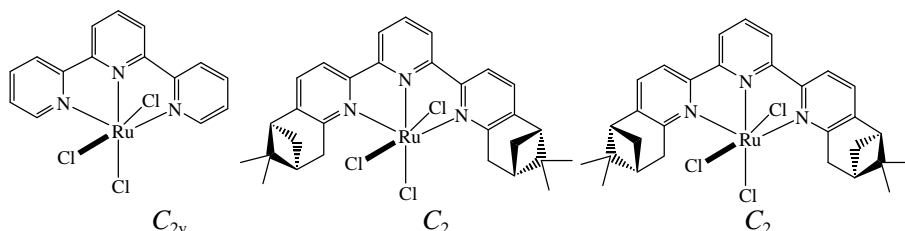


图 1 引入手性配体改变了相应的非手性络合物的对称性

Fig.1 A symmetry change by introducing a chiral ligand to an achiral metal complex

## 2.1 手性配体的设计合成

如前所述, 手性配体的不对称诱导通常是产生立体选择性的主要原因。这就要求配体本身除了具有手征性(如手性中心、手性轴、手性面等)外, 一般还要有如下的结构特征:

(1) 配体要有适当的取代基, 以便赋予其空间差异性和对映体识别能力, 使其在与金属配位时形成其中一种非对映异构体在能量上比较有利, 反应以高选择性进行。例如络合物两个非对映异构体 A 和 B 之间的平衡:  $A \rightleftharpoons B$  ( $K = [A]/[B]$ ), 当 A、B 之间的自由能差值  $\Delta G^\circ = 4.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时, 平衡常数  $K \geq 5.4$ , 这就意味着 A 异构体将在溶液中以优势存在。

(2) 为了尽量减少反应中异构体可能出现的数目, 一般要求手性配体具有  $C_2$  对称性。如双齿配体 AB 与中心金属 M 络合生成八面体络合物  $[M(AB)_3]$ , 当  $A = B$  时(例如手性联吡啶配体 1),  $[M(AB)_3]$  只有  $D$  和  $L$  两种对映异构体; 而  $A \neq B$  时(例如 AB 为非  $C_2$  对称性的手性联吡啶 2),  $[M(AB)_3]$  则有可能出现  $D\text{-fac}$ 、 $L\text{-fac}$ 、 $D\text{-mer}$  和  $L\text{-mer}$  四种异构体(如图 2 所示)。

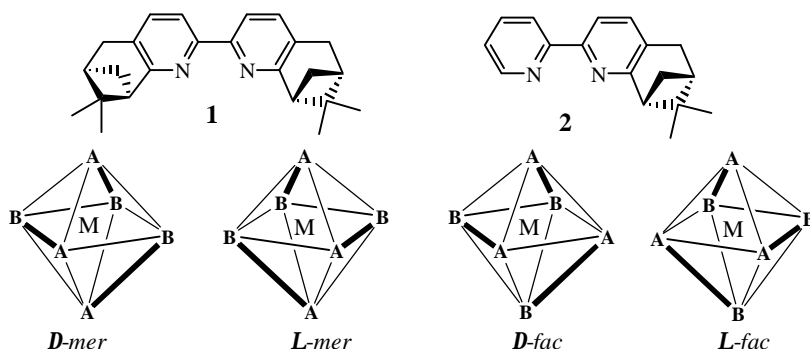


图 2  $[M(AB)_3]$  型络合物可能存在的四种异构体(AB 为不对称双齿配体)

Fig.2 Schematic representation of isomers  $[M(AB)_3]$  where AB is an asymmetric bidentate ligand

(3) 为了避免手性金属中心的外消旋化, 配体应具有一定刚性和柔韧性。

事实证明, 只有那些多齿且刚性和柔韧性兼备、具有特殊立体空间构型的手性配体才能优先决定金属中心的手性和稳定手性金属中心的构型。而且某一种特定手性配体还优先与一种特定金属中心手性的构型(*D*或*L*)搭配。在合适的搭配中可能会出现手性放大的现象<sup>[13]</sup>: 即反应的起始物之一(手性配体)对映纯度虽然较低, 但是由于配体与中心金属进行立体选择性的配位反应, 最终能获得高对映纯度的手性金属络合物。

迄今已报道的可用于立体选择性合成的手性配体种类相当多<sup>[7, 21~24]</sup>, 以下主要介绍其中一部分, 如“CHIRAGEN”型配体、 $C_2$  对称性的四齿和五齿手性配体等对八面体络合物金属中心手性的诱导。

**2.1.1 CHIRAGEN 型配体** “CHIRAGEN”是 von Zelewsky 等利用天然的手性*a*-蒎烯、*b*-蒎烯或桃金娘烯醛等为原料合成得到的一类新型手性多齿联吡啶衍生物配体, 其基本结构如图 3a 所示。不论两个手性蒎烯基联吡啶是直接或是桥基(脂肪族、芳香族或其它官能团)相联结, 这类配体一般具有如下特点: (1) 配体的手性为构象刚性, 当它与中心金属作用时, 能“圈住”中心金属而形成具有特定手性构型(*D* 或 *L*)的络合物, 如 (*R,R*)-CHIRAGEN 决定了中心金属的手性为 *D*(图 3(b)); (2) 由于位阻原因, 内消旋的 CHIRAGEN 不能与金属络合, 因此在络合物合成过程中可能实现手性放大<sup>[13]</sup>。

CHIRAGEN 型配体在不对称催化、多核手性络合物的制备、超分子化学等方面都有潜在的应用, 近年来相关研究取得了很大的进展<sup>[6~9]</sup>, 迄今为止, 已合成并表征了多种 CHIRAGEN 型配体<sup>[6]</sup>。与传统的通过外消旋体拆分来获得对映纯络合物相比, CHIRAGEN 的最大优点就是其“手性稳定性”, 即使在强烈的条件下手性金属中心也不发生外消旋化。但是由于 CHIRAGEN 在与简单金属络合物进行取代反应的过程中容易形成配位高聚物, 必须采用一种特殊的稀释技术来混合两反应物<sup>[13]</sup>, 在合成方面有一定困难且产率低, 可能会限制它的进一步应用。

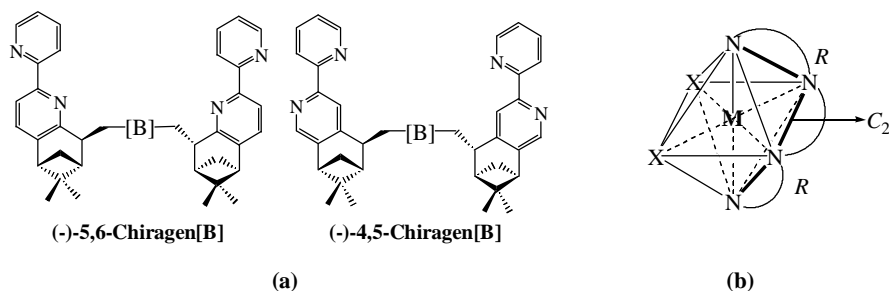


图 3 CHIRAGEN(a)和含四齿手性配体的八面体络合物(b)的结构

Fig.3 Schematic representation of (a) “CHIRAGEN” ligands and (b) a *D-cis*-configured octahedral complex with a chiral bis-didentate ligand which predetermined the chirality at metal center

**2.1.2 具有  $C_2$  或准  $C_2$  对称性的四齿配体** 手性金属络合物在 $\alpha$ -氨基酸和核酸的手性识别和拆分等方面具有重要的用途。Williams 等<sup>[32~35]</sup>在研究手性金属络合物对 $\alpha$ -氨基酸和核酸的识别时, 合成了一类线形  $N_4$  四齿配体 **3~8**。当与 Co(III)络合时, 这类配体的手性决定了中心金属 Co(III)的手性构型, 如(*R,R*)-构型的 **3**、**4** 与 Co(III)作用生成了 *L-cis-b*-[Co(L)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (L = **3** 或 **4**)<sup>[32]</sup>。特别令人感兴趣的是配体 N 或 C 上的取代基的变化对络合物立体化学的影响。如二苯基膦取代的配体 **5** 仍生成 *L-cis-b*-[Co(**5**)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup><sup>[33]</sup>, 而氮上甲基取代的配体 **6**<sup>[34]</sup>和不对称取代的配体 **7**、**8** 则生成

了 *D-cis-a*-[Co(L)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (L = **6**、**7** 或 **8**)<sup>[35]</sup> (*a*、*b* 表示四齿配体的配位排布方式不同)。

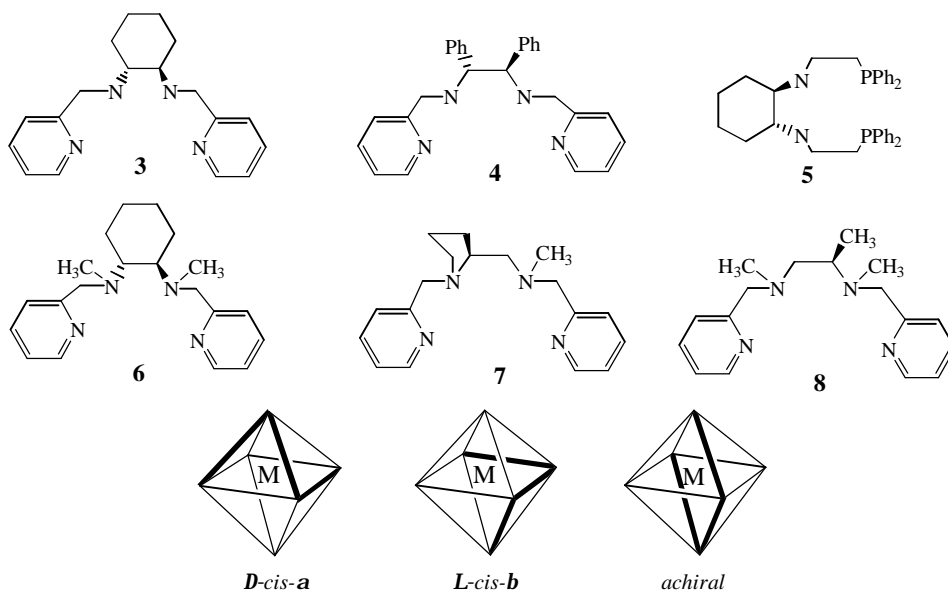
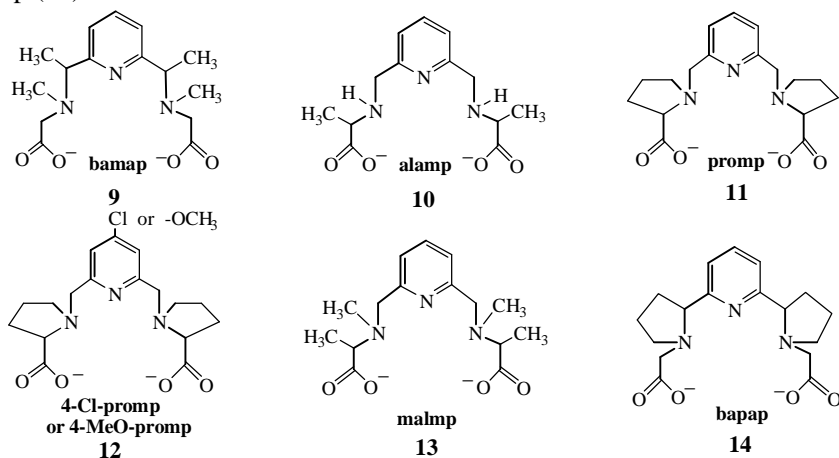
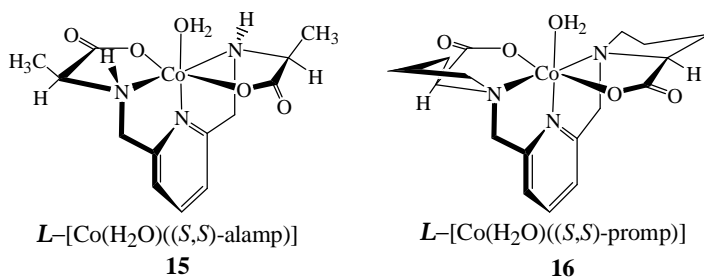


图 4 线形 N<sub>4</sub> 四齿配体形成八面体络合物的几种可能构型  
Fig.4 Possible configurations for linear tetradentate ligands

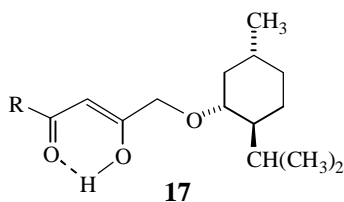
**2.1.3 具有 C<sub>2</sub> 对称性的五齿配体** 五齿配体在研究络合物内界电子转移反应的立体选择性方面具有重要的应用，这是由于它们在形成八面体络合物后只留下一个配位点可供桥基取代。用于手性诱导的五齿配体的设计合成必须满足一定的要求<sup>[36]</sup>：(1) 这类配体与中心金属配位时只能形成唯一的几何异构体；(2) 不论是活性或是惰性的中心金属，这类配体均能稳定手性金属中心的绝对构型，即形成络合物时必须具有很高的非对映选择性和稳定性。根据这些要求，Bernauer 等<sup>[36-39]</sup>合成了一系列手性五齿配体 **9**~**14**。当它们与 Co 离子络合时，均能预先决定金属中心的手性，如(*S,S*)-alamp (**10**)和(*S,S*)-promp (**12**)不论与惰性的 Co(III)或活性的 Co(II)配位都能生成稳定的*L*-构型产物 **15** 和 **16**(结构式中略去电荷)<sup>[38, 40]</sup>。(*S,S*)-bamap (**9**)与 Co(III)亦形成*L*-构型的产物，而(*S,S*)-bapap (**14**)却形成*D*-构型的产物，后者可能是所形成螯环上张力的缘故。





## 2.2 中心金属的性质对立体选择性的影响<sup>[7]</sup>

中心金属离子对立体选择性的影响长期以来一直未受重视，这可能是由于中心金属与配体的作用比较复杂，没有一定规律可循。但中心金属离子的性质如离子半径、电子构型、自旋态、氧化态、配位数等都可能对立体选择性有影响。Okawa 等用手性乙酰丙酮衍生物双齿配体 **17** 与中心金属  $M^{3+}$  作用，发现 IIIB 族的  $Sc^{3+}$ 、 $Y^{3+}$ 、 $La^{3+}$  和 IIIA 族的  $Al^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $In^{3+}$  在溶液中都优先形成  $L\text{-}fac\text{-}[M(\mathbf{17})_3]^{3+}$ ，并且形成  $L\text{-}fac$ -构型的立体选择性随着金属离子半径的增大而提高，例如当  $M^{3+}=La^{3+}$  ( $r=102\text{ pm}$ ) 时以高立体选择性形成  $L\text{-}fac$ -异构体，而当  $M^{3+}=Al^{3+}$  ( $r\approx 51\text{ pm}$ ) 时则选择性较低。但是对于另一  $M^{3+}$  系列( $Co^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ 、 $Ho^{3+}$ 、 $Er^{3+}$ )，在溶液中优先形成的却是  $D\text{-}fac$ -异构体，并且立体选择性随离子半径增大的现象在  $D$ -构型中并不存在，例如  $Co^{3+}$  的半径( $r=63\text{ pm}$ )虽然较小，但  $D\text{-}fac\text{-}[Co(\mathbf{17})_3]^{3+}$  却以高立体选择性形成。此外，形成  $D$ -或  $L$ -构型的立体选择性与金属离子半径大小似乎也没有明确关系，例如与  $Co^{3+}$  半径相近的  $Ga^{3+}$  ( $r=62\text{ pm}$ ) 却生成  $L$ -构型的产物。笔者认为或许中心金属离子半径的影响并不能作为一个独立因素来探讨，其它如中心金属的动力学取代活性、离子半径变化对配体间相互作用的影响<sup>[10]</sup> 等也应加以综合考虑。



## 3 立体性选择合成手性金属络合物催化剂

手性金属络合物催化剂在不对称催化中始终扮演着极其重要的角色。2001 年度诺贝尔化学奖授予三位从事手性技术研究的化学家<sup>[2-4]</sup>，就是因为他们发明了几类优秀的手性金属络合物催化剂并将其应用于工业催化过程，这是将基础理论研究成功地应用于高科技工业生产的典范。理论上讲，采用立体选择性合成的方法制备特定手性构型的金属络合物在不对称催化领域中应有重要应用<sup>[14,15]</sup>，这是因为在催化前手性底物形成手性产物的过程中，手性诱导剂和底物之间的距离可能是重要的影响因素，此距离越近，则手性转移和光学诱导越容易进行<sup>[14]</sup>，而当中心金属作为手性诱导中心时与配位底物之间的距离可能最近。目前用于此类基础研究的主要

是一些 $h^5$ -茂铁和 $h^6$ -苯基钌等假四面体(或称半夹心型)手性络合物催化剂<sup>[41~46]</sup>。例如: Brookhart 等曾经报道一对非对映异构的半夹心型手性 $h^5$ -茂铁络合物 **18** 和 **19**<sup>[46]</sup>, 其差异仅在于中心金属 Fe 的构型, 当它们分别作为不对称环丙烷化的催化剂时, 亚乙基从每个络合物有效地转移至苯乙烯可得到高对映体过量、手性相反的顺式和反式 1-甲基-2-苯基环丙烷 **20~23**(图 5), 说明中心金属的手性确实在不对称诱导中起作用。但是 **18** 和 **19** 并不是通过立体选择性合成, 而是通过柱色谱分离非对映异构体混合物获得的。

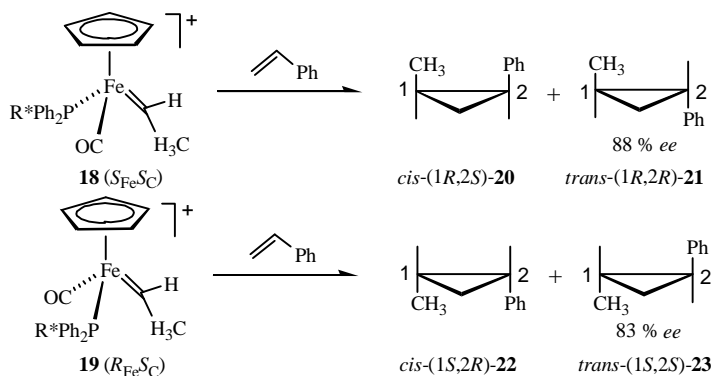


图 5 手性 $h^5$ -茂铁络合物 **18** 和 **19** 催化的不对称环丙烷化反应

Fig.5 Enantioselective cyclopropane synthesis catalyzed by chiral  $h^5$ -cyclopentadienyl Fe complexes

除了后续有一些尝试性的工作外, 这一方面的研究至今仍未获突破性进展, 主要是因为所采用的手性络合物不是太稳定, 就是不适合于进行所设计的反应; 而最关键的问题是目前在催化过程中还难于控制中心金属的手性构型<sup>[14]</sup>(即金属中心的手性构型在起催化作用前后可能会发生变化)。因此, 如何设计合成具有手性金属中心且能有效地发挥手性催化作用的络合物是一极富挑战性的课题。

近年来笔者在初步研究中发现: 对于许多手性络合催化过程(不论所采用的手性络合物催化剂是现场生成或是事先合成并确定结构的), 只要存在手性配体的配位诱导作用, 特别是当引入具有一定刚性和空间位阻等特异结构的多齿手性配体时, 很有可能发生具有特定手性金属中心的一种非对映异构体立体选择性地优先形成的现象, 因此这类体系潜在手性金属中心参与不对称催化诱导的可能性。以下介绍几例令人感兴趣的手性金属络合物催化剂的立体选择性合成。

### 3.1 含手性 BINAP 的手性 Ru 催化剂的立体选择性合成

1988 年 Royori 等报道了可用于多种底物高选择性不对称催化氢化反应<sup>[3,47]</sup>的著名手性钌络合物催化剂 $[Ru(OCOR)_2((R/S)\text{-binap})]$ 等的立体选择性合成、晶体结构和 CD 光谱<sup>[30]</sup>。实验结果表明: 由于优秀的手性双膦配体 BINAP 及其衍生物的特殊结构, 在络合物中金属 Ru 与 BINAP 所形成七员配位螯环具有确定的构象, 从而确定了配位磷原子上四个苯基的手性排布, 最终获得了具有确定中心金属手性的立体选择性产物。例如, 当采用(*S*)-BINAP 进行手性诱导时, 得到的是 *L*- $[Ru(OAc)_2((S)\text{-binap})]$ (**24**); 而当采用(*R*)-BINAP 进行手性诱导时, 得到的是 *D*-

[Ru(OAc)<sub>2</sub>((*R*)-binap)](**25**)。一对呈镜像对称的 CD 曲线(图 6)证明立体选择性合成得到的是中心金属和配体都具有相反手性的一对对映异构体 **24** 和 **25**。用手性 BINAP 的衍生物或变化有机酸根配体上的取代基 *R* 时亦观察到类似现象。值得注意的是:在这一类手性催化剂中,中心金属 Ru(II)为低自旋 *d*<sup>6</sup> 构型,是取代惰性的体系;因此在进行手性催化的过程中,中心金属很有可能是保留构型的,即在催化过程中配体和中心金属的手性同时在起作用,营造了良好的手性环境,发挥出最佳的手性催化性能。

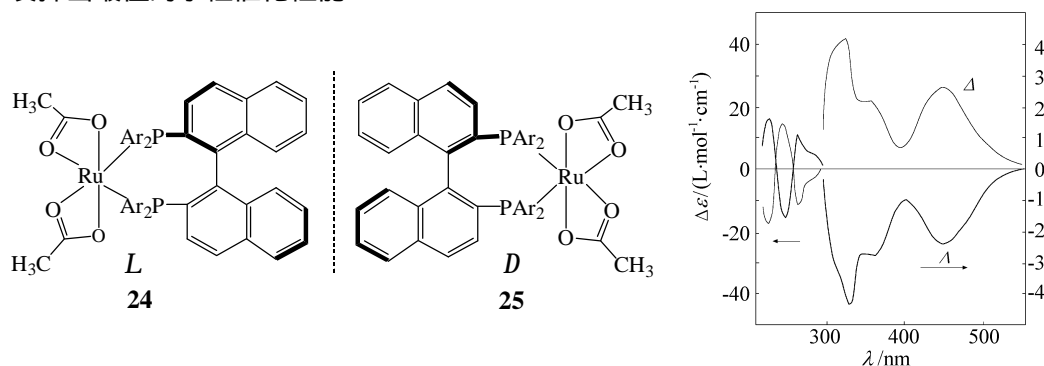


图 6  $L$ -[Ru(OAc)<sub>2</sub>((*S*)-binap)](**24**)和 $D$ -[Ru(OAc)<sub>2</sub>((*R*)-binap)](**25**)的结构式和 CD 光谱

Fig.6 Structures and CD spectra of  $L$ -[Ru(OAc)<sub>2</sub>((*S*)-binap)](**24**) and  $D$ -[Ru(OAc)<sub>2</sub>((*R*)-binap)](**25**)

### 3.2 含手性 BINOL 的手性稀土催化剂的立体选择性合成

由稀土金属(或IIIA 族的 Al、Ga)、碱金属和 1,1'-2-联萘酚衍生物配体组成的异双金属多功能手性催化剂在催化不对称 Nitroaldol、Diels-Alder、Michael 等反应中具有重要应用<sup>[31, 48-50]</sup>。对这类手性催化剂进行组成和结构分析研究中发现它们具有如图 7 所示的结构特征,可用通式 [M<sub>3</sub>Ln(binol)<sub>3</sub>]表示(其中 M = 碱金属、Ln = 稀土金属、BINOL = 联萘酚配体),有趣的是在此结构中碱金属也成为配位螯环上的一员。当采用消旋 BINOL 进行络合物合成时,得到的是非对映异构体的混合物。而以手性 BINOL 作为手性源时,用(*S*)-BINOL 得到 $L$ -型异构体,用(*R*)-BINOL 得到的却是 $D$ -型异构体。说明中心金属的手性构型强烈地受到手性 BINOL 构型的影响<sup>[31]</sup>。

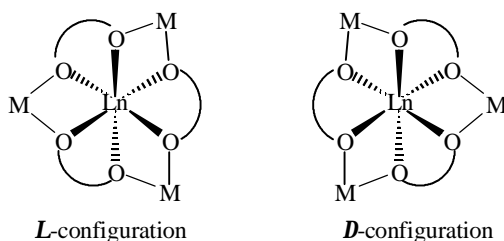


图 7 [M<sub>3</sub>Ln(binol)<sub>3</sub>]型络合物可能的构型

Fig.7 Possible configurations of [M<sub>3</sub>Ln(binol)<sub>3</sub>]-type complexes

### 3.3 含手性双膦双胺的手性 Ru 催化剂的立体选择性合成

笔者课题组近年来用自行研制的手性双膦双胺金属络合物体系,高手性效率地实现了多种芳香酮的不对称氢转移催化氢化<sup>[51-53]</sup>。在合成手性 Ru 催化剂时,同样也观察到手性配体诱导的手性络合物的立体选择性合成现象。例如,将具有相反手性的一对双膦双胺配体 **26** 和 **27** 分别与简单络合物 *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dmsol)<sub>4</sub>]进行配体取代反应,不必进行繁琐的分离就可立体选择性



地得到中心金属和配体都具有相反手性的一对主产物(对映异构体络合物 **28** 和 **29**), 其 CD 光谱如图 8 所示(未发表结果); 实验事实表明 **28** 和 **29** 在芳香酮的不对称氢转移氢化反应中是性能优良的手性催化剂。尽管已经分别测定了 **28** 和 **29** 的晶体结构<sup>[51]</sup>, 得知在其结构中分别存在五个手性中心; 也对配位的手性四齿双膦双胺配体可能与底物发生的次级空间效应作出了一定探讨<sup>[52]</sup>, 但是对其真正的催化活性中心和配位活化的模式还不很清楚, 有待进一步研究<sup>[53]</sup>。

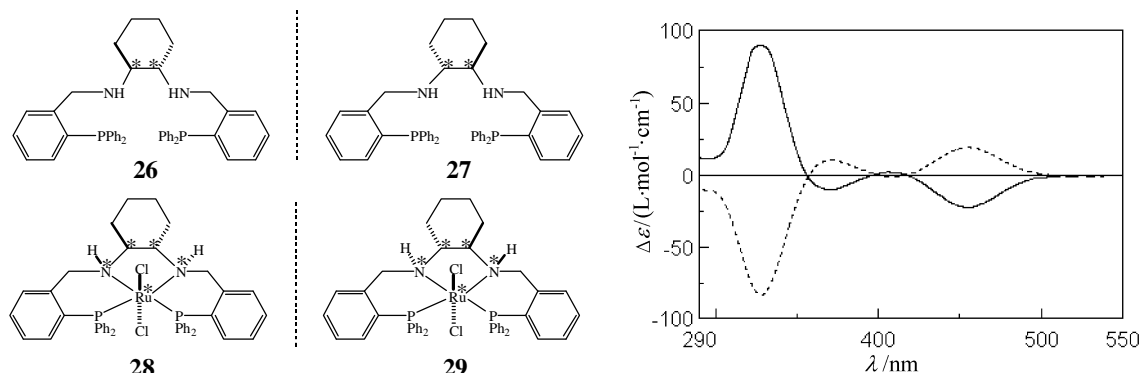


图 8 一对对映异构体络合物 **28**(实线)和 **29**(虚线)的 CD 光谱

Fig.8 CD spectra of a pair of enantiomers **28** (→) and **29** (-----)

至此, 可以假设实际上手性金属中心已经在某些典型的不对称催化过程中与许多优秀手性配体发挥最佳搭配、在传递手性信息至底物方面起着关键的协同作用, 只是人们对真正发生的机理还知之甚少。因此笔者认为不能忽视手性金属中心在不对称催化过程中的作用。

#### 4 结束语

综上所述, 近年来手性金属络合物的立体选择性合成研究取得了可喜的进展, 从其发展的趋势看, 主要还是“手性金属络合物立体选择性合成的方法与策略”中提及的三种方法的扩展。未来在方法(1)中将会更侧重于具有特殊立体结构的手性多齿配体的设计合成, 将其诱导产生的含有手性金属中心的结构基元(building blocks)用于自组装过程, 形成手性配位聚合物或超分子体系, 并探讨这类体系在手性催化中的作用; 化学家对方法(2)和(3)产生的兴趣还在于它们在生物体系中的应用, 探讨在无手性源存在时由非共价相互作用诱导的手性起源问题。可以预期, 随着更多的新型手性配体的涌现和稳定的手性金属络合物(包括手性配位聚合物和超分子化合物)的立体选择性合成, 对后者性质的深入研究将极大地丰富配位化学的研究内容, 同时将为 21 世纪生命科学和材料科学的发展提供具有实际应用价值的新化合物和带来不可估量的影响。

#### 参考文献

- [1] 杨 频, 高 飞 编著. 生物无机化学原理. 北京: 科学出版社, 2002: 505~540.
- [2] W S Knowles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41: 1998~2007.
- [3] R Noyori. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41: 2008~2022.
- [4] K B Sharpless. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41: 2024~2032.
- [5] [法] J M Lehn 著, 沈兴海 等译. 超分子化学, 北京: 北京大学出版社, 2002: 150~168.
- [6] A von Zelewsky. *Coord. Chem. Rev.*, 1999, 190~192: 811~825.
- [7] U Knof, A von Zelewsky. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38: 302~322.
- [8] A von Zelewsky, O Mamula. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000: 219~231.
- [9] A von Zelewsky. *Stereochemistry of coordination compounds*, Wiley, N.Y., 1996: 101~105, 119~167.

- [10] H Okawa. *Coord. Chem. Rev.*, 1988, 92: 1~28.
- [11] F S Richardson. *Chem. Rev.*, 1979, 79: 17~ 36.
- [12] 金斗满, 朱文祥 编著. 配位化学研究方法. 北京: 科学出版社, 1996: 268~271.
- [13] P Hayoz, A von Zelewsky, H Stoeckli-Evans. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 5111~5114.
- [14] H Brunner. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999, 38: 1194~1208.
- [15] K Kromm, B D Zwick, O Meyer et al. *Chem. Eur. J.*, 2001, 7: 2015~2027.
- [16] P Biscarini, R Kuroda. *Inorg. Chim. Acta*, 1988, 154: 209~214.
- [17] T B Karpishin, T D P Stack, K N Raymond. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 6115~6125.
- [18] L S Long, J W Cai, Y P Ren et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001: 845~849.
- [19] Y Shii, Y Motoda, T Matsuo et al. *Inorg. Chem.*, 1999, 38: 3513~3522.
- [20] H Miyasaka, S Okamura, T Nakashima et al. *Inorg. Chem.*, 1997, 36: 4329~4335.
- [21] G Baum, E C Constable, D Fenske et al. *Chem. Commun.*, 1999: 195~196;
- [22] G Baum, E C Constable, D Fenske et al. *Chem. Eur. J.*, 1999, 5: 1862~ 1873.
- [23] V C Cook, A C Willis, J Zank et al. *Inorg. Chem.*, 2002, 41: 1897~1906.
- [24] V Amendola, L Fabbrizzi, C Mangano et al. *Inorg. Chem.*, 2000, 39: 5803~5806.
- [25] J M Rowland, M M Olmstead, P K Mascharak. *Inorg. Chem.*, 2002, 41: 1545~1549
- [26] A K Duhme, S C Davies, D L Hughes. *Inorg. Chem.*, 1998, 37: 5380~5382
- [27] M A Masood, E J Enemark, T D P Stack. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37: 928~931
- [28] M Mizutani, N Maejima, K Jitsukawa et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1998, 283: 105~110.
- [29] M Zieler, V Monney, H Stoeckli-Evans et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999: 667~675.
- [30] T Ohta, H Takaya, R Noyori. *Inorg. Chem.*, 1988, 27: 566~569.
- [31] M Shibasaki, N Yoshikawa. *Chem. Rev.*, 2002, 102: 2187~2209.
- [32] R R Fenton, R S Vagg, P A Williams. *Inorg. Chim. Acta*, 1988, 148: 37~44.
- [33] M Atoh, H O Soerensen, P Anderson. *Acta Chem. Scand.*, 1997, 51: 1169~1177.
- [34] R R Fenton, F S Stephens, R S Vagg et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1991, 182: 67~75.
- [35] R R Fenton, S F S tephens, R S Vagg et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1992, 201: 157~164.
- [36] K Bernauer, P Pousaz, J Porret et al. *Helv. Chim. Acta*, 1988, 71: 1339~1348.
- [37] K Bernauer, P Pousaz. *Helv. Chim. Acta*, 1984, 67: 796~803.
- [38] K Bernauer, H Stoeckli-Evans, D Hugi-Cleary et al. *Helv. Chim. Acta*, 1992, 75: 2327~2339.
- [39] K Bernauer, E Fuchs, D Hugi-Cleary. *Inorg. Chim. Acta*, 1994, 218: 73~79.
- [40] K Bernauer, S Ghizdavu, L Verardo. *Coor. Chem. Rev.*, 1999, 190~192: 357~369.
- [41] H Brunner, B Nuber, M Prommesberger. *Tetrahedron Asymm.*, 1998, 9: 3223~3229.
- [42] K Mashima, K Kusano, T Ohta et al. *J. Chem. Soc., Commun.*, 1989, 1208~1210.
- [43] H Brunner, M Prommesberger. *Tetrahedron Asymm.*, 1998, 9: 3231~3239.
- [44] H Brunner, A Kollnberger, T Burgemeister et al. *Polyhedron*, 2000, 19: 1519~ 1526.
- [45] H Brunner, T Zwack. *Organometallics*, 2000, 19: 2423~2426.
- [46] M Brookhart, D Timmers, J R Tucker et al. *J. Am Chem. Soc.*, 1983, 105: 6721~6723.
- [47] 野依良治. 化学通报, 2002, 65: 363~372.
- [48] M Shibasaki, H Sasai, T Arai. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, 36: 1236~1256.
- [49] 吴树新, 马 智, 秦永宁. 化学通报, 2002, 65: W028.
- [50] 钟 毅, 尤启东. 有机化学, 2002, 22: 453~461.
- [51] J X Gao, T Ikariya, R Noyori. *Organometallics*, 1996, 15: 1087~1089.
- [52] J X Gao, H Zhang, D Yi X et al. *Chirality*, 2000, 12: 383~388.
- [53] 高景星, 李岩云, 章 慧 等. 分子催化, 2001, 15: 401~403.