

手性配合物

2001 年度的诺贝尔化学奖授予了三位有机化学家，分别是美国的诺尔斯教授和夏普雷斯教授、日本的野依良治教授，表扬他们手性化合物合成领域作出的杰出贡献。像我们的左手和右手一样看起来如同物与像，但又不能叠合在一起，互相成为“镜像”关系的化合物称之为“手性化合物”，如图 10.1 中组成为 $\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{COOH})\text{R}$ (R 代表烷基) 的两个化合物为手性化合物。

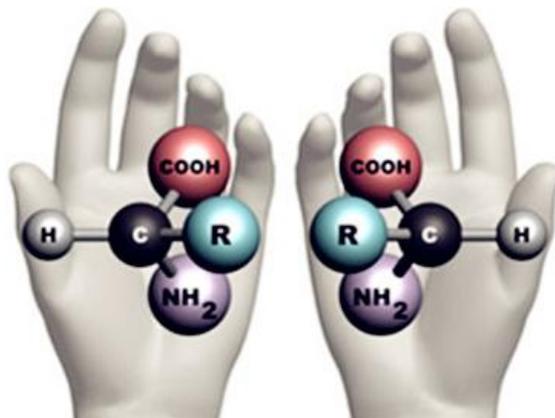


图 10.1 两个具有“手性”关系的化合物

手性化合物主要为配合物。手性配合物的制备方法有以下几种：

- (1) 用光学活性的有机配体与金属离子配位；
- (2) 利用固有手性的八面体金属配合物做前驱体进行合成；
- (3) 使用光学活性的轴手性配体；
- (4) 使用螺旋或扭曲的有机配体。

1957 年 10 月，一种名为沙利度胺(反应停)的药品正式投放欧洲市场，这是一种被认为“没有任何副作用的抗妊娠反应药物”，不到一年的时间，风靡全世界，成为孕妇的理想选择。但是在后来的产妇中，有许多人产下的婴儿患有一种罕见的畸形症状——“海豹肢症”。这是药物史上的悲剧，也是手性药物混用的一个深刻教训。手性物质的对映体之间有许多相同的理化性质，如熔点、溶解度、发生相同类型的化学反应等。但有些理化性质具有极大的差异，如旋光性、气味、生物属性等。人们发现与生物体密切相关的许多生化反应与物质的手性产生关联。因此，开展对物质的手性、手性反应以及物质的手性合成和分离等的研究，对人类的生存和发展具有不可轻视的重大意义。

目前，手性配合物的应用主要在不对称催化、手性拆分、磁性多功能材料以

及非线性光学材料等方面。2017年，上海交大的研究课题组利用含有手性NH基团的Zn(salalen)前聚体(图10.2中的1号物质)和不含手性基团的Zn(salen)前聚体(图10.2中的2号物质)合成得到了分别含有6(图10.2中a物质)、3(图10.2中b物质)和0(图10.2中c物质)个手性NH基团修饰的具有疏水孔洞的三维配合物(图10.2所示)。a、b、c配合物与生物小分子和手性分子结合后在荧光显微镜中分别显示出蓝色(d, g)、蓝绿色(e, h)和黄绿色(f, i)，利用这种性质可实现对生物小分子和手性分子的识别响应。日本和美国的科学家利用一些手性配合物笼子实现了有机物的不对称催化合成，例如氮杂柯普重排反应、不对称加氢反应、脂肪烃硝化反应等。

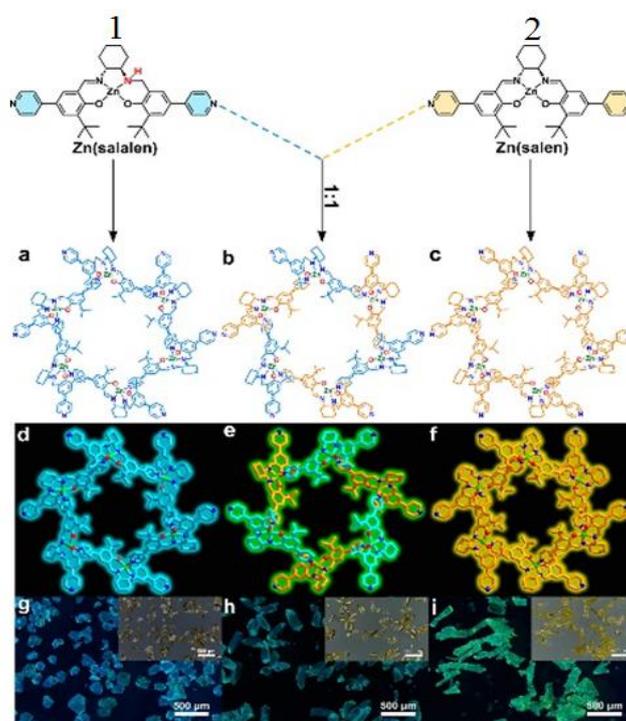


图 10.2 具有不同手性基团数目的三维配合物对手性分子的荧光响应