[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201605253

www.whxb.pku.edu.cn

金属簇的手性：揭开金属原子的排列与圆二色谱响应的关系

刘鸣华

(国家纳米科学中心, 中国科学院纳米科学卓越中心, 北京 100190)

分子及分子组装体的手性是化学研究的一项重要内容, 它不仅对于认识生命体系中手性识别、手性转移等具有重要意义, 而且对于药物化学、非线性光学材料等研究也具有重要影响。长期的研究使得人们对于有机化合物中以碳为中心的手性存在形式, 如中心手性、轴手性、平面手性、螺旋手性、固有手性等有了深入的认识和理解。然而, 对于由其它原子构成的分子及组装体的手性研究却相对较少。开展不同原子组成及不同尺度上的手性研究不仅使得人们对于手性转移、手性放大等现象有更加深刻的认识, 同时也可能催生新的手性催化剂的发现。

近期, 清华大学化学系赵亮课题组在 *Journal of the American Chemical Society* 杂志上发表了他们手性金属纳米簇(chiral metal nanoclusters)方面的最新研究成果¹。

他们利用一系列具有相同绝对构型的手性二胺配体合成了具有非平面S型和反S型排列的六核手性金簇。研究表明, 相对于由单氨基手性配体构筑的平面三核金簇产生的极其微弱的圆二色信号, 这些六核手性金簇表现出了较强的圆二色响

应。三核金簇与六核金簇化合物的晶体结构以及含时密度泛函理论(TD-DFT)计算表明, 六核金簇较强的圆二色谱响应与主要分布在六核金簇上的最高占有分子轨道(HOMO)轨道密切相关, 由此证实此类金簇化合物的圆二色谱的响应与金属原子的空间手性排列直接相关。同时, 他们建立了一个六核金簇模型, 通过TD-DFT计算证实两个Au₃平面间的二面角会显著影响圆二色响应, 由此解释了S型与反S型金簇为何在最大吸收波长处表现出相反的Cotton效应。该研究结果表明, 相同绝对构型的手性配体不一定能够诱导出具有相同手性排列的金属簇。同时, 本项研究将金属原子的手性排列与其圆二色响应直接联系在一起, 为理解手性金属簇结构与性能的关系提供了一个良好的模型, 也为深入研究金属簇的手性以及合理设计新型手性金属簇催化剂提供了基础。

References

- (1) He, X.; Wang, Y.; Jiang, H.; Zhao, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 5634. doi: 10.1021/jacs.6b01658