基于核苷酸配合物的多级手性的研究进展

李晖*, 朱艳宏, 周培, 仇启明, 宋文静, 谷磊磊

北京理工大学化学与化工学院, 簇科学教育部重点实验室, 北京 102488

*通讯作者, E-mail: lihui@bit.edu.cn

收稿日期: 2020-05-10; 接受日期: 2020-06-22; 网络版发表日期: 2020-08-21

国家自然科学基金(编号: 21471017, 21271026, 20771014)、高等学校博士学科点专项科研基金(编号: 20091101110038)和教育部留学回国人员科研启动基金(编号: LXKYJJ200408)资助项目

摘要 手性是自然界中普遍存在的一种特殊对称性. 生物体展示了跨多尺度的手性信息与传递的功能. 研究多级手性的传递、诱导与放大是涉及化学、生物、物理、材料等多个学科的基本科学问题. 从分子手性到宏观手性可在不同的长度与尺度下分为四个层级: 构型(分子)手性(一级)、构象手性(二级)、相手性(三级)、宏观手性(四级). 基于核苷酸配位超分子组装体的X射线单晶结构研究并结合固(晶)态圆二色谱分析方法是研究多级手性问题的有效途径. 深刻认识与理解多尺度的手性组装、手性诱导与手性传递不仅有助于我们认识生物体的结构与功能的关系, 而且还为合理设计与合成手性功能材料与人工分子机器提供理论基础. 本文基于本课题组在核苷酸手性配位超分子组装体方面的研究成果, 阐述了一种有效研究构象手性与相手性的方法, 即X射线单晶衍射技术与固态圆二色谱相关联的手性研究方法. 首次将有机化学中的轴手性拓展至一维配位聚合物中而创新地提出“拓展轴手性”的概念. 在精确晶体结构数据分析的基础上, 揭示了金属配位键、氢键、 π - π 堆积作用等在手性诱导、手性组装和手性传递等方面的作用. 同时, 对未来手性研究提出了展望.

关键词 手性, 晶体结构, 圆二色谱, 配位超分子组装体, 核苷酸

1 引言

手性是自然界中普遍存在的一种特殊对称性, 它是生命体系的重要特征, 是一种不可重叠的、互为镜像的对称性, 正如我们的双手. 本质上, 手性是一种与分子或任何物体无关的几何性质, 常以很深奥的形式出现. 例如, 光、电、磁屏蔽和涡旋等都可能具有手性, 并且这类手性可通过时间反转和空间旋转的组合实现手性反转, 因而又被称为“假手性”^[1]. 原子中的弱核力(weak nuclear force)也是手性对称, 这意味着原子

本身是手性对称. 可以认为, 大千世界本质上具有手性特征. 因此, 手性研究是化学、生物、物理等领域中的基本科学问题.

由共价键构筑的分子的手性是一种动力学稳定的手性, 常被定义为分子固有手性(intrinsic chirality)或分子手性. 分子手性是如何传递至宏观手性的问题至今还没有很清晰的认识. 生物体向我们展示了跨多个尺度的手性信息传递的功能, 如基因调控涉及DNA的卷曲和展开、天然分子机器利用单向运动实现能量互换. 所以, 对这一问题的研究将不仅有助于我们认识生

引用格式: Li H, Zhu Y, Zhou P, Qiu Q, Song W, Gu L. The recent development of multilevel chirality research based on nucleotide coordination complexes. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 947–961, doi: 10.1360/SSC-2020-0069

图 1 多层次与尺度的手性. (a) 构型手性(一级手性); (b) 构象手性(二级手性); (c) 相手性(三级手性); (d) 宏观手性(四级手性)(天然植物卷须和碳微卷)^[6] (网络版彩图)

Figure 1 Chirality in different levels and scales. (a) Configurational chirality (the first level chirality); (b) conformational chirality (the secondary level chirality); (c) phase chirality (the third level chirality); (d) object chirality (the forth level chirality) (natural plant and carbon microcoils) ^[6] (color online).

物体的结构与功能的关系,而且还为合理设计与合成人工分子机器提供了准则.更重要的是:对分子手性传递规律的揭示将为真正实现分子机器去完成任务的“动”,而不是简单的“动”奠定基础^[2-4].

为了理解与研究不同层次手性之间的传递,有必要定义不同长度尺度下的手性级联.基于生物大分子中的手性层次,从分子手性至宏观手性至少有四级(层次)手性(图1)^[5,6]:一级手性为构型手性(或分子手性),起源于非镜像对称性的原子(手性原子)共价键连接的化学基团,其中点手性被认为是最经典的手性模式,一般具有 C_1 对称性,而具有 C_2 或 C_3 对称性的分子也可能为手性分子,如“风扇形”的 C_3 对称性的配合物分子(图1(a));二级手性为构象手性,归因于分子构象的不同手性,分子或组装体的部分或整体以非对称的模式排列而产生的手性,如通过共价键或非共价相互作用而形成的螺旋手性等(图1(b));三级手性为相手性,与螺旋单畴或单晶的相结构有关,即二级构象手性在纯相域中的手性组装(图1(c)),手性空间群的手性单晶属于三级手性;四级手性为物质宏观手性(手性物体),螺旋单畴的聚集构筑物体的宏观手性(图1(d)),它属于最高级别手性.由图1可见:从分子手性至宏观手性的手性传递不仅依赖于低一级手性,而在很大程度上依赖于低一级手性在不同长度尺度之间的相互作用与堆积

模式.

目前,文献报道的手性组装途径有^[7-15]: (1) 非手性分子组装过程中发生对称性破缺,一类是形成的对映异构体以等比例混合的外消旋产物,另一类是组装过程中发生对称性破缺而形成的一种对映体过剩或单一对映体产物.非手性建构单元必须具有特定的空间几何效应,才能在特定的外界条件下避免自组装过程中发生外消旋现象,实现手性自拆分.环境因素,如金属离子的配位作用、溶剂效应、客体分子、pH等,对这类组装过程有重要的影响. (2) 手性诱导剂诱导非手性分子或外消旋体的对称性破缺^[13].多层次手性对映体作为诱导剂时则相应地产生多层次手性的产物. (3) 手性分子(配体)构筑手性配合物和超分子组装体,这是最直接的方法.在这些组装途径中,运用氢键、 π - π 堆积作用、静电作用等非共价键相互作用进行手性组装和手性传递已开展了广泛的研究.而截至目前,利用金属离子的配位作用实现手性组装和手性传递的研究报道却很有限.根据本课题组和已报道的研究成果,金属离子的引入对手性诱导具有神奇的魔力^[13,16-25].同时,过渡或稀土金属离子还将其特有的光、电、磁等功能性质引入到手性体系中.所以,金属离子在手性功能材料的手性与功能性质方面将可发挥一箭双雕的作用.

完整认识从分子手性至宏观手性的传递过程的关键是认识与理解二级与三级手性的诱导与传递(图1),而这主要取决于研究手段与方法. 最经典的方法是圆二色谱法(CD或ECD). 新近发展的手性光谱学技术包括: 振动圆二色谱(VCD)、拉曼光学活性光谱(ROA)、荧光圆二色谱(FDCD)、X射线圆二色谱(XNCD)、磁圆二色谱(MCD)以及能够探测手性分子激发态结构信息的圆偏振发射光谱(CPL)等^[26-32]. 然而, 溶液CD谱主要反映出分子手性或建造单元的手性. 固态或晶体的手性特征在溶液中往往消失或难以检测, 因而需用固态CD谱研究. 虽然已有一些晶态固体的手性研究报道^[33-36], 但大多停留在对固体样品手性信号的表征与分析层面, 而手性信号与晶体结构之间的对应关系及更深入的研究鲜有报道. 2011年, 本课题组^[25]基于核苷酸配合物单晶结构分析, 将手性超分子螺旋结构与固态CD谱中相应的信号进行了归属(图2), 创新地发展了X射线单晶衍射与固态圆二色谱相关联的手性研究方法, 证明这是研究构象手性与相手性诱导与传递的一种有效、精确的方法.

本文结合本课题组在核苷酸手性配位超分子组装体的研究成果, 并针对由金属配位键、氢键、 π - π 堆积作用、静电作用等非共价键相互作用实现手性组装和手性传递的其他研究成果进行总结, 着重阐述运用X射线单晶衍射技术与固态圆二色谱相关联的方法研究构象手性与相手性. 在精确晶体结构数据分析的基础上, 深刻认识手性传递的途径与方式, 以及新手性生成等基本科学问题. 同时, 本文对未来手性研究提出了展望.

2 核苷酸配合物的多级手性

自Alfred Werner开创配位化学以来, 他将中心金属离子的配位几何构型的不对称性引入了人们的视野, 并因发现无手性碳原子的手性分子 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ 而获得1913年诺贝尔化学奖. 这无疑突破了有机化学中的手性概念, 同时为手性诱导或/和新手性的生成提供了巨大的宝藏.

生命体馈赠于我们很多手性的灵感, 核苷酸分子是一类含有手性碳原子的手性源, 被誉为生命体的“手性设计师”^[37]. 同时, 这类分子具有磷酸、糖环和碱基等结构基元(图3), 为金属配位、氢键、 π - π 堆积作用、静电作用等非共价键相互作用提供了丰富的功能基团. 依据超分子化学的观点, 核苷酸是一类重要的超分子合成子(supramolecular synthon), 特别是核苷酸分子还可提供一类独特的非共价键相互作用, 即碱基对互补作用^[21]. 这些都为核苷酸配位超分子体系的手性组装、手性诱导与手性传递奠定了结构基础^[16,21-25]. 同时, 金属离子在核苷酸参与的代谢、酶催化、生物合成等重要的生化过程中都发挥了关键作用, 因而受到化学家与生物学家的广泛关注^[38-46]. 但是, 核苷酸分子的两性(酸性和碱性)、配位多样性以及金属离子催化的磷酸基团非酶水解等因素, 使得核苷酸与金属离子的配位反应变得扑朔迷离. 在晶体学方面, 这些因素也是获得高质量单晶体的障碍. 因此, 直至21世纪初, 核苷酸配位化学研究的进展并不顺利^[47-64]. 近20年来, 核苷酸良好的水溶性与生物适配性激发了科学家们试图将核苷酸-金属功能配合物应用于生物医学领域的热情^[65-71], 从而刺激了核苷酸-金属功能配合物

图2 晶态5'-GMP-Cu配合物的固态CD光谱(样品/KCl=1:40). 297 nm处强的负Cotton效应, 归属于M构型的超分子螺旋结构中芳香发色团的激发耦合跃迁^[25] (网络版彩图)

Figure 2 The solid-state CD spectrum of 5'-GMP-Cu crystals in the KCl matrix (Sample/KCl=1:40). The strong negative CE centered at 297 nm due to the excitation coupling of the π - π^* transitions of the aromatic chromophores in the M helix ^[25] (color online).

图 3 5'-磷酸核苷酸分子结构示意图。(a~c) 嘌呤(腺嘌呤、鸟嘌呤和肌嘌呤); (d~f) 嘧啶(胞嘧啶、尿嘧啶和胸腺嘧啶)核苷酸分子结构示意图。红色: 磷酸基团上的活性位点; 蓝色: 核苷碱基上的特征官能团; 绿色: 糖环上2'-C上的质子化或去质子的羟基; 橘色: $n=0$, 单磷酸核苷酸; $n=1$, 二磷酸核苷酸; $n=2$, 三磷酸核苷酸^[16](网络版彩图)

Figure 3 Structural scheme of purine/pyrimidine 5'-phosphate nucleotide ligands showing information related to different gradations. (a~c) Nucleotide ligands with purine bases (adenine, guanine, and inosine); (d~f) nucleotide ligands with pyrimidine bases (uracil, cytosine, and thymine). Color code: coordination sites with metal ions (red); characteristic functional groups of different nucleobases (blue); ribonucleotide and deoxyribonucleotide based on the protonation/deprotonation of hydroxy groups on sugar rings (green); $n=0$ for monophosphate nucleotide ligands, $n=1$ for diphosphate nucleotide ligands, and $n=2$ for triphosphate nucleotide ligands (orange) [16] (color online).

的研究。本课题组在单磷酸核苷酸与多磷酸核苷酸的金属配合物的可控合成方面进行了探索, 在核苷酸功能配合物的结晶学方面积累了经验, 特别是在基于详细晶体结构分析来研究核苷酸配位超分子组装体中的多级手性方面取得了一些有特色的成果。本文将基于四例核苷酸功能配合物的晶体结构, 分析它们的分子手性(或构型手性)至相手性, 清晰认识与理解手性诱导、手性传递与手性放大的过程。同时, 针对每一层次手性研究的国内外具有重要影响力的最新成果一并进行综述。

2.1 构型手性(分子手性, configurational chirality)

构型手性(分子手性)、聚合物单体手性、配位聚合物中的不对称结构单元手性都属于构型手性。这类手性常被称为定域手性(local chirality), 是手性传递、手性放大与手性诱导的基础。手性多面体(chiral polyhedron)的构建是这类手性的重要方面。例如, 黑龙江大学的闫鹏飞教授^[13]利用手性辅助配体诱导合成了一对手性拓扑Eu(III)四面体笼, 即(Eu₄L₄)(R-BINAPO)₄和(Eu₄L₄)(S-BINAPO)₄ (ΔΔΔΔ和ΛΛΛΛ)的对映体, 并

且表现出手性记忆功能, 这在分立手性多面体中尚属首例。厦门大学曹晓宇教授^[14]在运用手性和非手性的顶点设计手性八面体及其理论平衡模型的计算, 展现了手性多面体构筑的无限可能性。这些分立(discrete)的手性多面体的研究表明: 构型手性(或分子手性)不仅具有很大的发展空间, 而且也是深入研究手性放大与手性传递的宝库与平台。

基于四种晶态核苷酸配位超分子化合物晶体结构, 即[Co(GMP)(H₂O)₅]·3H₂O (**1**)^[49]和[CuNa(GMP)(HGMP)(H₂O)₇]·6H₂O·CH₃OH (**2**)^[25]、[Co(UMP)(4,4'-bipy)(H₂O)₃]·H₂O (**3**)^[24]和[Co₂(CMP)₂(4,4'-bipy)₂(H₂O)₆]·11H₂O (**4**)^[24] (GMP: 鸟苷-5'-单磷酸(guanosine 5'-monophosphate nucleotide); UMP: 尿苷-5'-单磷酸(uridine 5'-monophosphate nucleotide); CMP: 胞苷-5'-单磷酸(cytidine 5'-monophosphate nucleotide)), 研究了它们从构型手性到相手性的传递。从构型手性来看, 配合物**1**和**2**分别为Co(II)-GMP和Cu(II)-GMP分立单核配合物, 配合物**3**和**4**则是由UMP、CMP及桥连配体4,4'-bipy与Co(II)离子配位而形成的一维配位聚合物。由四种配合物的分子结构或不对称结构单元以及手性金属

图 4 配合物1~4中核苷酸配体诱导产生的手性金属中心. (a) 配合物1中含有一个GMP的手性Co(II)离子^[49]; (b) 配合物2中含有两个GMP的手性Cu(II)离子^[25]; (c) 配合物3中含有一个UMP和一个桥连4,4'-bipy的手性Co(II)离子^[24]; (d) 配合物4中含有两个CMP和一个桥连4,4'-bipy的手性Co(II)离子^[24]. 配位层中的氧原子来自配位水分子(网络版彩图)

Figure 4 The chiral center of transition metal ions induced by nucleotide ligands in complexes 1–4. (a) The chiral Co(II) center ion in complex 1 with a GMP ligand ^[49]; (b) the chiral Co(II) center ion in complex 2 with two GMP ligands ^[25]; (c) the chiral Co(II) center ion in complex 3 with a UMP ligand and a 4,4'-bipy bridge ligand ^[24]; (d) the chiral Co(II) center ion in complex 4 with two CMP ligands and a 4,4'-bipy bridge ligand ^[24]. The oxygen atoms in coordination sphere are originating from water molecules (color online).

离子中心的配位环境可见: 核苷酸常用碱基和磷酸基团的N或O原子配位, 核苷酸分子手性通过微扰中心金属离子的电子对称性及其在空间取向的不对称性而诱导产生了金属配合物的构型手性(图4). 中心金属离子的配位数、手性配体的配位模式及其空间取向、非手性辅助配体的结构诱导等因素所形成的配位环境多样性是配合物构型手性的来源. 而构型手性是高阶手性的基础与源头.

对于共价键(或配位键)键合的构型手性(分子手性)在溶液中常保留其手性, 因此, 运用溶液CD谱可较为方便地研究构型手性. 以配合物3和4为例, 其水溶液以及UMP和CMP的水溶液CD谱主要呈现三个特征峰: (1) 200 nm以下信号峰对应于糖环的 $n-\sigma^*$ 跃迁吸收; (2) 220 nm处的肩峰是由配体分子内的 $n-\pi^*$ 跃迁吸收产生; (3) 270 nm处的峰对应于配体分子内的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收, 这一吸收峰为(+)Cotton峰, 表明UMP和CMP为D-型核苷酸(图5). 值得注意的是: 配合物3和4水溶液CD谱除了保持UMP和CMP的特征峰外, 在300 nm附近还出现了一个新的(–)Cotton峰. 因为金属离子的配位作用在一定程度上阻止了配体在溶液中的自由变旋(mutarotation), 使配合物中的配体以 β -型对映体为主^[72,73]. 因此, 核苷酸的分子手性及其金属配合物的构型手性在溶液CD谱中通常能检测. 然而, 该表征方法的局限性也恰恰在此, 其仅能有效地研究构型手性, 针对分子间

作用力诱导与构筑的构象手性, 溶液CD谱所能发挥的作用十分有限.

2.2 构象手性(conformational chirality)

一般而言, 由构型手性或分子手性通过氢键、配位键等非共价相互作用构筑而成的一维螺旋链的手性即为构象手性, 其被认为是一种“最忠实”的手性传递途径. 构型手性或分子手性沿一维链方向不仅被保留与传递, 而且还可能伴随着新手性的生成^[6,12,74–76]. 基于X射线单晶结构分析与固态CD谱相关联的方法能有效地研究这一层次手性以及传递机理.

分立单核配合物1和2的一维超分子螺旋链由氢键链接而成, 配位(或溶剂)水分子与核苷酸的磷酸基团、碱基、戊碳糖环上的–OH基团等都可形成氢键(图6(a, b)). 根据配合物2的单晶结构分析, 可清晰地识别出晶态样品CD谱中由氢键构筑的M螺旋链的构象手性信号峰(图2)^[25]. 此后, 我们系统地研究了这一方法对构象手性的分析. 相对而言, 配合物3和4的一维结构则是由桥连配体4,4'-bipy与Co(II)离子的配位键连接而成的一维配位聚合物, 其构象手性并不是由氢键构筑的螺旋链, 而是另一种新型的构象手性(下述). 然而, 配合物3又有别于4: 前者的一维链之间存在氢键螺旋结构, 沿b轴由配位水分子与UMP羰基之间形成的氢键(O11–H11A $\cdots$ O2#3, 2.091 Å, 2.875 Å, 159.88°)

图5 核苷酸及其配合物水溶液CD光谱(20℃, 样品浓度为0.2 mM, 1 mm样品池). (a) UMP配体及其Ni(II)和Co(II)配合物3; (b) CMP配体及其Ni(II)和Co(II)配合物4^[24] (网络版彩图)

Figure 5 The aqueous solution CD spectra of nucleotide and their complexes (at 20 °C, 0.2 mM, 1 mm cell). (a) UMP and its Ni(II) and Co(II) complexes 3; (b) CMP and its Ni(II) and Co(II) complexes 4^[24] (color online).

图6 配合物1~3中氢键构建的一维螺旋结构. (a) 配合物1 ($O_w-H\cdots O_p$, 1.84(5) Å, 2.65(7) Å, 166(6)°; 1.94(5) Å, 2.75(5) Å, 168(1)°, 螺距: 11.702 Å)^[49]; (b) 配合物2 ($N-H\cdots O_p$, 1.95(5) Å, 2.737(4) Å, 172(4)°; $O_{OH}-H\cdots O_p$, 1.85 Å, 2.716(4) Å, 169.1°; $O_w-H\cdots O_p$, 1.90(6) Å, 2.693(4) Å, 164(5)°, 螺距: 21.250 Å)^[25]; (c) 配合物3中沿b轴形成的螺旋氢键($O_w-H\cdots O_p$, 2.091 Å, 2.875 Å, 159.88°, 螺距: 10.373 Å)及包含 π - π 堆积作用(3.606 Å)^[24] (网络版彩图)

Figure 6 The supramolecular 1D helical structures constructed by hydrogen bonding in the complexes 1–3. (a) Complex 1 ($O_w-H\cdots O_p$, 1.84(5) Å, 2.65(7) Å, 166(6)°; 1.94(5) Å, 2.75(5) Å, 168(1)°, pitch: 11.702 Å)^[49]; (b) complex 2 ($N-H\cdots O_p$, 1.95(5) Å, 2.737(4) Å, 172(4)°; $O_{OH}-H\cdots O_p$, 1.85 Å, 2.716(4) Å, 169.1°; $O_w-H\cdots O_p$, 1.90(6) Å, 2.693(4) Å, 164(5)°, pitch: 21.250 Å)^[25]; (c) complex 3 ($O_w-H\cdots O_p$, 2.091 Å, 2.875 Å, 159.88°, pitch: 10.373 Å) including π - π stacking (3.606 Å)^[24] (color online).

方向(图6(c)); 后者则没有. 同时, 晶体结构清晰地表明, 沿b轴还存在着由UMP尿嘧啶基与相邻链中的4,4'-bipy之间的 π - π 堆积作用(3.606 Å). 可见, 运用X射线单晶结构分析可以获取最详细的结构数据, 这对认识与研究因分子间作用力而产生的手性非常重要且有效.

显然, 配合物3和4的构象手性的重要贡献者并不是螺旋型氢键. 桥连配体4,4'-bipy常见的不共平面现象在配合物3和4中同样存在. 受核苷酸分子手性的诱导, 4,4'-bipy分子的不共平面性便产生了轴手性构象(图1(a), 图7(a-c)), 并且这种轴手性构象通过与金属配位手性中心之间的配位键而沿一维方向拓展, 其 D_2 对称性被进一步破坏. 这是首次发现4,4'-bipy的轴手性构象. 我们将“轴手性分子通过与手性金属中心之间的配位作用所形成的配位聚合物的手性构象”定义为拓展轴手性(extended axial chirality, EAC)(图7(d))^[24]. 这种手性是由手性诱导剂(手性配体)诱导产生的手性中心及轴手性分子单元之间通过配位键的连接作用产生的, 是一种拓展的复合手性构象, 其对称性低于任一组分构象的对称性. 显然, 这种配位聚合物中的轴手性现象与有机化学中的轴手性有明显区别. 因此, 起源于有机化学的“轴手性”概念及其内涵在配位化学领域得到拓展. EAC手性方向的定义见图7(e, f). 这种新型的EAC构象手性还由于核苷酸碱基与4,4'-bipy分子间的 π - π 堆积作用而得以稳定(图7(a, e, f)).

在晶体结构分析的基础上, 我们幸运地在晶态样品CD谱中捕捉到了EAC对应的峰. 其中, UMP的固态CD谱有三个特征峰, 分别为位于220 nm的(+)Cotton峰、250 nm附近的(-)Cotton峰以及280 nm附近的弱(+)Cotton峰(图8(a)). 其中, 前两个峰是由UMP配体分子内 n - π^* 和 π - π^* 跃迁吸收所产生的, 而280 nm处的峰可能是由碱基堆积的聚集体的分子间跃迁所产生^[77,78]. 配合物3的固态CD曲线与UMP明显不同. 与UMP相应的三个峰位置处, 配合物3恰好呈现了相反

图 7 (a) 核苷酸通过与金属离子的配位作用诱导4,4'-bipy配体产生的EAC的结构示意图. (b, c) 核苷酸的分子手性诱导产生的手性金属中心的配位情况示例(配体分别为UMP和CMP). (d, e) EAC的结构示意图(卡通图用于生动地呈现EAC的结构特征). (f) EAC的绝对构型判断: P型, 核苷酸绕着4,4'-bipy链顺时针取向; M型, 核苷酸绕着4,4'-bipy链逆时针取向^[16](网络版彩图)

Figure 7 (a) Schematic presentation of EAC of 4,4'-bipy ligand induced by nucleotide coordination with metal ions. (b, c) Coordination environment of chiral metal center induced by nucleotides (the ligands are UMP and CMP, respectively). (d, e) The structural picture of EAC. Cartoon picture for understanding. (f) The definition of absolute configuration of EAC: P axial chirality, the clockwise orientated nucleotide surrounding the axis of 4,4'-bipy; M axial chirality, the counterclockwise orientated nucleotide surrounding the axis of 4,4'-bipy^[16] (color online).

的特征信号峰, 分别位于200、227和280 nm处. 因此可以推断, 在配合物3中可能形成了新的手性源, 改变了配体电子跃迁的对称性^[79]. 同时, 在270和303 nm处分别出现了(-)Cotton和(+)Cotton两个新峰. 结合晶体结构的分析结果, 我们推断270 nm处的(-)Cotton峰是由螺旋链中芳香发色团的激发耦合跃迁产生的^[80], 是螺旋链结构导致电子跃迁对称性改变而产生的新手性源; 而303 nm附近鲜明的(+)Cotton峰正是基于4,4'-

bipy配位链的EAC产生的, 包括了联吡啶分子内的 $\pi-\pi^*$ 跃迁以及吡啶环和核苷碱基之间的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[6]. 这与晶体结构分析一致表明, 在具有EAC的基本结构中, 相邻的氮杂环之间足够接近且呈现良好的平行关系, 从而使其跃迁吸收可以在较长的波长范围内发生.

通过晶态样品CD谱与CMP固态CD谱比较发现, 配合物4在300~325 nm之间也出现了新的(+)Cotton峰(图8(b)). 这一结果进一步证实, 在300 nm之后的(+)Cotton峰是由EAC的电子跃迁产生的. 200~300 nm范围内, 配合物4的CD峰与CMP峰一致, 包括200~250 nm范围内由分子内电子跃迁产生的负CD信号和250~300 nm范围内有分子间跃迁产生的正CD信号. 而配合物4的CD峰较CMP配体有所加宽(238~300 nm), 可能是由于普遍存在的 $\pi-\pi$ 堆积作用使得分子间跃迁吸收的能量范围增大的原因.

为了深入理解配合物3和4的EAC以及下述的相手性的差别, 需要进一步比较两者的晶体结构. 配合物3的不对称结构单元为一个晶体学独立的Co(II)离子(图9(a)), 与之配位的UMP沿着一维链的空间取向一致(图9(b)). 尽管配合物3的4,4'-bipy二面角(79°)远小于气相中二联苯的手性构象的最低能量值^[26], 但核苷酸与手性金属中心的配位作用以及与4,4'-bipy的 $\pi-\pi$ 作用限制了两个吡啶环间C-C单键的旋转, 不仅稳定了4,4'-bipy的轴手性构象, 而且还产生了轴手性与金属中心的手性(右手性的Co(II)金属中心)之间的协同作用, 将二者复合后表现出绝对构型为P的EAC.

而配合物4中有两个晶体学独立的Co(II)离子(图9(c)), 与之配位的CMP的空间取向分别以顺时针和逆时针方向绕着Co-bipy-Co链(图9(d)). 在此情形下, 其EAC实为两种构型相反的轴手性. 但固态CD谱证明, EAC的绝对构型为P, 这是由4,4'-bipy的轴手性与金属中心右手性的构型手性之间的复合结果所致(图8(b)). 同时, 配合物4中 $\pi-\pi$ 堆积作用较配合物3更广泛而重要. 这种增强的 $\pi-\pi$ 作用在一定程度上限制了螺旋氢键的形成. 总之, 手性核苷酸在配位超分子组装的过程中发挥了手性传递与手性诱导的双重作用.

2.3 相手性(phase chirality)

若一维螺旋链常能“忠实”地传递构型手性至构象手性, 那么, 从构象手性传递到相手性的过程则是“环境敏感”的, 这一层次的手性传递受溶剂、手性(非手

图 8 (a) UMP配体及其配合物3的固态CD光谱图(晶态样品/KCl=1:100); (b) CMP配体及其配合物4 (晶态样品/KCl=1:200)的固态CD光谱图^[24](网络版彩图)

Figure 8 (a) Solid-state CD spectra of UMP ligands and its complex 3 ([crystalline sample]/[KCl]=1:100); (b) solid-state CD spectra of CMP ligands and its complex 4 ([crystalline sample]/[KCl]=1:200) ^[24] (color online).

图 9 配合物3和4一维链中的不对称结构单元与核苷酸的空间取向. (a) 配合物3的不对称结构单元; (b) UMP沿着一维链的空间取向; (c) 配合物4的不对称结构单元; (d) CMP沿着一维链的空间取向^[24](网络版彩图)

Figure 9 The asymmetrical units and the orientations of nucleotides in complexes 3 and 4. (a) The asymmetrical units of complex 3; (b) the orientations of UMP in complex 3; (c) the asymmetrical units of complex 4; (d) the orientations of CMP in complex 4 ^[24] (color online).

性)共离子、温度等因素的影响, 尤其受光控影响^[6,12,81-88]显著, 是一个典型的动力学控制过程. 构型手性或构象手性在这一过程中可能会以内消旋方式而终止在非手性相中. 因此, 这一层次的手性传递对于获得预期的手性宏观材料同样非常重要. 如何使手性传递能“更智慧”地响应外界刺激是一个充满挑战的课题, 也是下一代分子机器与合成生物学所面临的基本科学问题.

相手性由手性空间群直接决定. 最近, 我国化学家

在基于X射线单晶结构分析法研究具有均一相手性的材料方面有很大的发展. 例如, 上海交通大学的崔勇教授^[11]在手性金属有机框架(metal organic framework, MOF)和共价有机框架(covalent organic framework, COF)构筑方面取得了丰硕的成果, 利用后合成(post-synthesis)的方法将手性桥连配体替换非手性连接体, 得到了手性的MOF, 并在晶体结构研究的基础上, 考察了结构与相手性之间的关系(图10).

以色列魏兹曼科学研究所的科研人员发现了一种

图 10 具有相同或不同金属中心的Zr-UiO-68 MOF晶体结构单元. 用手性桥连配体替代非手性连接体的后合成方法制备出手性MOF, 对应的空间群显示结构从非手性转变为手性^[11](网络版彩图)

Figure 10 Crystal structure units of Zr-UiO-68 MOF (metal organic framework) with the same or different metal centers. A chiral MOF (space group $F432$) prepared by a post-synthesis method using chiral bridging ligands replacing achiral linkers [11] (color online).

罕见的手性螺旋纹单晶体(宏观手性), 并基于多畴形貌的单晶结构的详细研究, 逐级分析了其各级手性^[17]. 首先, 非手性有机配体与金属Cu(II)离子的配位导致不对称环境(构型手性); 进而, 这一金属配合物通过配位作用构筑了手性螺旋通道(构象手性); 再进一步, 这些手性螺旋通道又以均一手性的方式组装在罕见的手性空间群中($P622$) (相手性). 扫描电子显微镜(SEM)和计算机断层扫描测量(micro-computed tomography measurements)所显示的空竹状(yo-yo)单晶体在经典单晶形貌方面尚属首例(图11). 南京大学郑丽敏教授^[89]运用手性配体与稀土Tb(III)离子配位, 同样运用X射线单晶结构分析研究了从分子手性到宏观手性的传递过程.

配合物3和4晶体的相手性分别对应于手性空间群 $P2_12_12_1$ 和 $P2_1$. 依据晶体结构, 可准确地认识一维链如何在二维和三维方向排列的. 由图6(c)可知, 链间氢键和 π - π 堆积作用沿 b 轴方向将一维链在 ab 面以ABA方式组装成为二维有序超分子结构(图12(a, b)). 同时, 沿 c 轴方向由磷酸氧原子与戊碳糖环上的3'-羟基之间形成了P-helix氢键超分子螺旋链结构($O4-H4A\cdots O8\#1$, 1.873 Å, 2.674 Å, 165.21°, 图12(c)), 从而将层与层连接起来(图12(d)). 因此, 晶体结构清晰地表明: 在配合物3的三维晶格中不仅有CMP的分子手性和EAC, 还有沿 b 和 c 轴方向的螺旋型氢键(图12(d)).

配合物4的相手性与配合物3有所区别. 构象手性分析表明: 配合物4中没有螺旋氢键, 只有拓展轴手性CMP的胞嘧啶基与链内和链间的桥连配体4,4'-bipy的吡啶环之间同样存在着 π - π 堆积作用, 但有四种空间取向, 距离分别为3.479、3.707、3.811和4.067 Å (图13

(a)). 这一差别可能源于配合物3中UMP尿嘧啶基的对称性高于配合物4中CMP胞嘧啶基. 因此, 从二维方向来看, 配合物4一维链之间仅依靠 π - π 堆积作用在 ac 面以ABA方式组装成二维超分子结构, 层与层之间依赖于沿 b 轴方向的CMP氨基与磷酸氧原子及糖环羟基之间的N-H $\cdots$ O氢键($N10-H10C\cdots O21\#3$, 2.142 Å, 2.896 Å, 145.98°, 图13(b, c))而组装. 配合物4中包含两种手性, 即CMP的分子手性和EAC, 并在 $P2_1$ 晶格中保留与传递.

3 总结与展望

手性是生命系统中一个普遍的“设计特征”, 它存在于各层次的生物组织中. 虽然从路易斯·巴斯德溶解酒石酸的单一镜像晶体时就认识到分子手性与宏观手性之间的联系, 然而, 从分子手性到宏观手性之间的跨越、不同长度与尺度的多层次手性传递、诱导、放大等仍然是一个深奥的问题. 未来, 以下两个方面可能成为手性研究的热点领域: (1) 研究跨多尺度的手性信息传递的动态结构. 本质上来讲, 手性是一种与分子或任何其他物体无关的几何性质, 它会伴随着分子或物体的运动而出现手性对称的现象, 虽然这种手性从化学或材料学的角度通常定义为“假手性”, 但是研究“假手性”在手性信息传递过程中的作用, 或者体系的手性信息对外界刺激响应性是一个非常重要的基本科学问题. 相对于共价键相连的构型手性而言, 由分子间作用力构筑的构象手性和相手性, 其对映体之间通过键旋转而转换的能垒较低, 因而常出现“瞬时手性”. 所以, 跨多尺度的手性信息传递的动态结构研究的复杂性便显而易见了. 未来, 如何运用各种研究手段捕捉与研究

图 11 具有多畴形貌的非手性TPEPA配体与Cu(II)离子形成的手性配位超分子组装体的单晶(从非手性到多级手性). (a) 非手性有机配体(TPEPA)与硝酸铜(II)的溶剂热反应, 并在室温下对样品进行老化. (b) (左) 单晶在形态学水平上表现出手性特征: 构成圆盘和螺旋生长阶段之间的离定角(off-set angle); (右) X射线单晶衍射研究揭示了整个形态复杂结构的单一结晶度. (c) 晶体结构由连续的螺旋通道组成, 每个晶体是对映体, 而总体样品是外消旋的. (d) 手性配位超分子组装体的单晶结构, 沿 c 轴的球棒图(右上角为框架中的配位中心, C-灰色, O-红色, N-紫色, Cu-黄色). (e) 沿 a 轴和 c 轴的晶体结构Connolly表面图, 具有三角形和六角形几何形状的通道分别用粉红色和黄色线表示. (f) 在(e)中晶体的绝对手性通道的螺旋体, 构成三角和六角形通道的螺旋体分别以蓝红绿和红绿两种方式表示. (g) 溶剂热反应1和2 d室温老化后, 单晶的SEM照片^[17] (网络版彩图)

Figure 11 Single crystals with multidomain morphology, from achirality to multiple chirality. (a) Solvothermal reaction of the achiral organic ligand (TPEPA) with copper(II) nitrate, followed by aging of the sample at room temperature. (b) (left) The single crystals display chiral features at morphological levels: an off-set angle between the constituting disks and a spiral growth phase; (right) X-ray diffraction studies reveal the single crystallinity of the entire, morphological complex structure. (c) The crystal structure consists of continuous helicoidal channels. Each crystal is enantiopure whereas the bulk sample is racemic. (d) Ball and stick representation of the crystallographic structure down the c axis; zoom in of the coordination center is reported in the frame on the top right. Color code: C, gray; O, red; N, violet; and Cu, yellow. (e) Connolly surface representation of the crystal structure down the (top) a and (bottom) c axes. The channels with triangular and hexagonal geometry are outlined by pink and yellow lines, respectively. (f) Channel helicoids of the crystals. The helicates constituting the channels are reported in blue-red-green and red-green for the triangular and hexagonal channels, respectively. (g) Scanning electron microscopy (SEM) images of the yo-yo-like single crystals as function of the aging time after the solvothermal reaction 1 and 2 d of room temperature aging ^[17] (color online).

图 12 配合物 3 的二维和三维晶体结构. (a) 链间 π - π 堆积作用和氢键($O11-H11A \cdots O2 \# 3$, 绿色虚线), UMP配体沿一维轴向手性链以相同方向排列; (b) 链间氢键形成的二维手性超分子结构($O4-H4A \cdots O8 \# 1$, 黄色虚线); (c) 由氢键形成的右手螺旋结构($O4-H4A \cdots O8 \# 1$, 1.873 Å, 2.674 Å, 165.21°, 螺距14.726 Å); (d) 由 π - π 堆积和氢键相互作用形成的三维手性超分子结构($O4-H4A \cdots O8 \# 1$, 黄色虚线; $O11-H11A \cdots O2 \# 3$, 绿色虚线), 空间充填模型表明: 在 ac 平面内存在P螺旋结构^[24](网络版彩图)

Figure 12 The 2D and 3D crystal structure of complex 3 . (a) π - π stacking and hydrogen bonding ($O11-H11A \cdots O2 \# 3$, green dotted line) between adjacent chains, making UMP ligands orientated along 1D axially chiral chain in the same direction; (b) 2D chiral supramolecular architectures formed by hydrogen bonding ($O4-H4A \cdots O8 \# 1$, yellow dotted line) view down from a axis; (c) schematic presentation of right-handed helix formed by inter-strand H-bonding ($O4-H4A \cdots O8 \# 1$, yellow dotted line, the pitch of 14.726 Å); (d) 3D chiral supramolecular architectures of 3 formed by π - π stacking and H-bonding interactions ($O4-H4A \cdots O8 \# 1$, yellow dotted line; $O11-H11A \cdots O2 \# 3$, green dotted line). Space-filling model used to express the P helix existing in ac plane [24] (color online).

图 13 配合物 4 的二维和三维晶体结构. (a) 链间 π - π 堆积作用, 一维链沿 c 轴方向组装成二维超分子层(上: 从 b 轴; 下: 从 c 轴); (b) 沿 c 轴方向层间氢键($N10-H10B \cdots O12 \# 2$ 和 $N10-H10C \cdots O21 \# 3$)形成的三维手性超分子结构; (c) 在 ab 平面内形成的三维手性超分子结构示意图^[24](网络版彩图)

Figure 13 The 2D and 3D crystal structure of complex 4 . (a) π - π stacking between adjacent chains, making 1D chains assembled into 2D supramolecular layers (above: view from b axis; below: view from c axis); (b) 3D chiral supramolecular architectures formed by inter-layer hydrogen bonding ($N10-H10B \cdots O12 \# 2$ and $N10-H10C \cdots O21 \# 3$) view down from c axis; (c) 3D chiral supramolecular architectures of complex 4 on ac plane [24] (color online).

这些动力学不稳定的瞬时手性或手性传递的动态结构极具挑战性。螺旋构象是构象手性最普遍的存在形式, 结构精致的刚性螺旋链是手性信息沿着一维方向传输的重要渠道。可控定向诱导一维螺旋链的生成已经受到了科学家们的关注^[90-92], 利用局部小手性源或少量

含有开关的单体可以放大或调控螺旋反转, 从而控制构象手性^[93-95]。这不仅提供了一条动态行为的途径, 而且还展示了刺激响应的功能性质。这类研究将有助于我们基于手性建构单元合理设计潜在的动态和响应系统, 为化学、医学和其他领域提供新型功能材料。

(2) 拓展构型手性、构象手性、相手性与宏观手性等各层次手性的研究范围, 开发新型手性材料. 以构型手性为例, 突破有机分子与配合物分子的手性局限, 拓展至无机纳米粒子. 初步成果表明: 手性金属团簇纳米粒子的手性既可以利用手性配体在团簇粒子的表面诱导出手性^[96,97], 也可以产生金属团簇的本征手性^[98,99]. 同样, 这些具有构型手性的金属团簇纳米粒子可进一步以手性空间群的对称方式结晶, 从而传递到构象手性和相手性. 并且, 非手性金属团簇纳米粒子也可通过手性组装实现构象手性和相手性^[100]. 目前, 关于手性传递和手性放大的原理, 如将军-士兵原则(sergeants and soldiers)和多数效应(majority rules)等也可应用于纳米粒子的手性组装. 在纳米尺度将手性传递与放大到宏观手性将是未来手性纳米科学与技术的一个新兴前沿领域^[101-103]. 其意义在于: 将手性材料

拓展到无机材料、金属材料、纳米材料等, 将极大地丰富手性材料的类型. 同时, 从设计构型手性的物种来说, 突破了有机分子或配合物分子的藩篱, 金属团簇纳米粒子的结构复杂性、对称性以及尺寸都将为手性的基础研究增光添彩, 并且为手性纳米材料包括手性纳米催化剂的开发与应用提供理论基础.

总之, 无论是生命科学, 还是手性材料等非生命科学领域; 无论是手性聚合物材料(有机、配位等), 还是分立的手性组装体(有机、无机纳米粒子); 无论是构型手性, 还是构象手性、相手性乃至宏观手性, 手性问题都是多领域、多维度中的一个基本科学问题, 更是一个充满挑战的前沿科研领域. 对多级手性传递、手性诱导与放大的机理认识是构筑单一手性材料、手性材料定向功能化的理论基础, 也为医药、信息和材料等领域提供了理论支撑.

参考文献

- Ribó JM, Crusats J, Sagués F, Claret J, Rubires R. *Science*, 2001, 292: 2063–2066
- Coskun A, Banaszak M, Astumian RD, Stoddart JF, Grzybowski BA. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 19–30
- Kay ER, Leigh DA. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 10080–10088
- Browne WR, Feringa BL. *Nat Nanotech*, 2006, 1: 25–35
- Li CY, Cheng SZD, Weng X, Ge JJ, Bai F, Zhang JZ, Calhoun BH, Harris FW, Chien LC, Lotz B. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 2462–2463
- Motojima S, Chen Q. *J Appl Phys*, 1999, 85: 3919–3921
- Liu M, Zhang L, Wang T. *Chem Rev*, 2015, 115: 7304–7397
- Sang Y, Yang D, Duan P, Liu M. *Chem Sci*, 2019, 10: 2718–2724
- Cantekin S, Balkenende DWR, Smulders MMJ, Palmans ARA, Meijer EW. *Nat Chem*, 2011, 3: 42–46
- Byrne L, Solà J, Boddaert T, Marcelli T, Adams RW, Morris GA, Clayden J. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 151–155
- Tan C, Han X, Li Z, Liu Y, Cui Y. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 16229–16236
- Yashima E, Ousaka N, Taura D, Shimomura K, Ikai T, Maeda K. *Chem Rev*, 2016, 116: 13752–13990
- Zhou Y, Li H, Zhu T, Gao T, Yan P. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 19634–19643
- Wang Y, Fang H, Tranca I, Qu H, Wang X, Markvoort AJ, Tian Z, Cao X. *Nat Commun*, 2018, 9: 488–496
- Hembury GA, Borovkov VV, Inoue Y. *Chem Rev*, 2008, 108: 1–73
- Zhou P, Shi R, Yao J, Sheng C, Li H. *Coord Chem Rev*, 2015, 292: 107–143
- di Gregorio MC, Shimon LJW, Brumfeld V, Houben L, Lahav M, van der Boom ME. *Nat Commun*, 2020, 11: 380–389
- Bisht KK, Suresh E. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 15690–15693
- Gu L, Qiu Q, Zhou P, Hao L, Liu M, Li H. *RSC Adv*, 2017, 7: 20840–20844
- Zhao D, van Leeuwen T, Cheng J, Feringa BL. *Nat Chem*, 2017, 9: 250–256
- Qiu QM, Zhou P, Gu L, Hao L, Liu M, Li H. *Chem Eur J*, 2017, 23: 7201–7206
- Qiu QM, Gu L, Ma H, Yan L, Liu M, Li H. *Dalton Trans*, 2018, 47: 14174–14178
- Zhou P, Wang C, Qiu QM, Yao JF, Sheng CF, Li H. *Dalton Trans*, 2015, 44: 17810–17818
- Zhou P, Yao J, Sheng C, Li H. *CrystEngComm*, 2013, 15: 8430–8436
- Zhou P, Li H. *Dalton Trans*, 2011, 40: 4834–4837
- Näther C, Jeß I, Havlas Z, Bolte M, Nagel N, Nick S. *Solid State Sci*, 2002, 4: 859–871

- 27 Setnicka V, Urbanová M, Volka K, Nampally S, Lehn JM. *Chem Eur J*, 2006, 12: 8735–8743
- 28 Lu WG, Gu JZ, Jiang L, Tan MY, Lu TB. *Cryst Growth Des*, 2008, 8: 192–199
- 29 Han B, Gao X, Shi L, Zheng Y, Hou K, Lv J, Guo J, Zhang W, Tang Z. *Nano Lett*, 2017, 17: 6083–6089
- 30 Schaffner-Hamann C, von Zelewsky A, Barbieri A, Barigelletti F, Muller G, Riehl JP, Neels A. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 9339–9348
- 31 Oyler KD, Coughlin FJ, Bernhard S. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 210–217
- 32 Richardson FS, Faulkner TR. *J Chem Phys*, 1982, 76: 1595–1606
- 33 Li HY, Jiang L, Xiang H, Makal TA, Zhou HC, Lu TB. *Inorg Chem*, 2011, 50: 3177–3179
- 34 Lennartson A, Vestergren M, Håkansson M. *Chem-A Eur J*, 2005, 11: 1757–1762
- 35 Berova N, Woody RW. Circular Dichroism: Principles and Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2000
- 36 Dumitru F, Legrand YM, Van der Lee A, Barboiu M. *Chem Commun*, 2009, 2667
- 37 Schuwirth BS, Borovinskaya MA, Hau CW, Zhang W, Vila-Sanjurjo A, Holton JM, Cate JHD. *Science*, 2005, 310: 827–834
- 38 Sigel H, Kapinos LE. *Coord Chem Rev*, 2000, 200–202: 563–594
- 39 Sigel H, Massoud SS, Corfu NA. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 2958–2971
- 40 Bianchi EM, Sajadi SAA, Song B, Sigel H. *Chem Eur J*, 2003, 9: 881–892
- 41 Herrero LA, Terrón-Homar A. *Inorg Chim Acta*, 2002, 339: 233–238
- 42 Williams NH, Takasaki B, Wall M, Chin J. *Acc Chem Res*, 1999, 32: 485–493
- 43 Boraei AAA, Ibrahim SA, Mohamed AH. *J Chem Eng Data*, 1999, 44: 907–911
- 44 Kiss T, Sovago I, Martin RB. *Inorg Chem*, 1991, 30: 2130–2132
- 45 Sigel H, Griesser R. *Chem Soc Rev*, 2005, 34: 875–900
- 46 Sigel H. *Pure Appl Chem*, 2004, 76: 375–388
- 47 Kato M, Sah AK, Tanase T, Mikuriya M. *Eur J Inorg Chem*, 2006, 2504–2513
- 48 Clark GR, Orbell JD. *J Chem Soc, Chem Comm*, 1974: 139–140
- 49 Poojary MD, Manohar H. *J Chem Soc, Chem Comm*, 1982: 533–534
- 50 Collins AD, De Meester P, Goodgame DML, Skapski AC. *Biochim Biophys Acta*, 1975, 402: 1–6
- 51 Gellert RW, Fischer BE, Bau R. *Biochem Biophys Res Commun*, 1979, 88: 1443–1448
- 52 Chiang CC, Sorrell T, Kistenmacher TJ, Marzilli LG. *J Am Chem Soc*, 1978, 100: 5102–5110
- 53 Aoki K. *J Am Chem Soc*, 1978, 100: 7106–7108
- 54 Shiba JK, Bau R. *Inorg Chem*, 1978, 17: 3484–3488
- 55 Tajmir-Riahi HA. *Inorg Chim Acta*, 1986, 125: 43–47
- 56 Mangani S, Orioli P. *J Chem Soc, Chem Comm*, 1985: 780–781
- 57 Mangani S, Orioli P. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1987, 2999–3002
- 58 Begum NS, Poojary MD, Manohar H. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1988, 1: 1303–1307
- 59 Fiol JJ, Terrón A, Calafat AM, Moreno V, Aguiló M, Solans X. *J Inorg Biochem*, 1989, 35: 191–214
- 60 Begum NS, Manohar H. *Polyhedron*, 1992, 11: 2823–2824
- 61 Barnham KJ, Bauer CJ, Djuran MI, Mazid MA, Rau T, Sadler PJ. *Inorg Chem*, 1995, 34: 2826–2832
- 62 Djuran MI, Milinkovic SU, Habtemariam A, Parsons S, Sadler PJ. *J Inorg Biochem*, 2002, 88: 268–273
- 63 Clemente DA, Marzotto A. *Acta Cryst*, 2003, B59: 43–50
- 64 Zheng CY, Li H. *Inorg Chem Commun*, 2013, 34: 30–33
- 65 Nishiyabu R, Hashimoto N, Cho T, Watanabe K, Yasunaga T, Endo A, Kaneko K, Niidome T, Murata M, Adachi C, Katayama Y, Hashizume M, Kimizuka N. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 2151–2158
- 66 Aimé C, Nishiyabu R, Gondo R, Kimizuka N. *Chem Eur J*, 2010, 16: 3604–3607
- 67 Tan H, Liu B, Chen Y. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 2292–2296
- 68 Liu L, Zhang D, Zhang G, Xiang J, Zhu D. *Org Lett*, 2008, 10: 2271–2274
- 69 Li DH, Shen JS, Chen N, Ruan YB, Jiang YB. *Chem Commun*, 2011, 47: 5900–5902
- 70 Liu B, Sun C, Chen Y. *J Mater Chem B*, 2014, 2: 1661–1666
- 71 Liu B, Chen Y. *Anal Chem*, 2013, 85: 11020–11025

- 72 Nielsen SB, Chakraborty T, Hoffmann SV. *ChemPhysChem*, 2005, 6: 2619–2624
- 73 Nelson RG, Johnson Jr WC. *J Am Chem Soc*, 1976, 98: 4290–4295
- 74 Nakano T, Okamoto Y. *Chem Rev*, 2001, 101: 4013–4038
- 75 Cornelissen JJLM, Rowan AE, Nolte RJM, Sommerdijk NAJM. *Chem Rev*, 2001, 101: 4039–4070
- 76 Hembury GA, Borovkov VV, Inoue Y. *Chem Rev*, 2008, 108: 1–73
- 77 Novotná J, Goncharova I, Urbanová M. *Chirality*, 2012, 24: 432–438
- 78 Panda M, Walmsley JA. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 6377–6383
- 79 Nelson RG, Johnson Jr WC. *J Am Chem Soc*, 1972, 94: 3343–3345
- 80 Paluch M, Gawryszewska P, Lis T, Lisowski J. *Polyhedron*, 2010, 29: 3387–3393
- 81 Zheng ZG, Li Y, Bisoyi HK, Wang L, Bunning TJ, Li Q. *Nature*, 2016, 531: 352–356
- 82 Jurissek C, Berger F, Eisenreich F, Kathan M, Hecht S. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 1945–1949
- 83 Petermayer C, Dube H. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 13558–13561
- 84 Pijper D, Feringa BL. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 3693–3696
- 85 Qin L, Gu W, Wei J, Yu Y. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704941
- 86 Nakagawa T, Ubukata T, Yokoyama Y. *J Photochem Photobiol C-Photochem Rev*, 2018, 34: 152–191
- 87 Shimomura K, Ikai T, Kanoh S, Yashima E, Maeda K. *Nat Chem*, 2014, 6: 429–434
- 88 Ohta E, Sato H, Ando S, Kosaka A, Fukushima T, Hashizume D, Yamasaki M, Hasegawa K, Muraoka A, Ushiyama H, Yamashita K, Aida T. *Nat Chem*, 2010, 3: 68–73
- 89 Huang J, Ding HM, Xu Y, Zeng D, Zhu H, Zang DM, Bao SS, Ma YQ, Zheng LM. *Nat Commun*, 2017, 8: 2131
- 90 Feringa BL, van Delden RA. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 3418–3438
- 91 Samanta A, Liu Z, Nalluri SKM, Zhang Y, Schatz GC, Stoddart JF. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 14469–14480
- 92 Micali N, Engelkamp H, van Rhee PG, Christianen PCM, Monsù Scolaro L, Maan JC. *Nat Chem*, 2012, 4: 201–207
- 93 Zhao D, van Leeuwen T, Cheng J, Feringa BL. *Nat Chem*, 2017, 9: 250–256
- 94 D'Amato A, Pierri G, Costabile C, Della Sala G, Tedesco C, Izzo I, De Riccardis F. *Org Lett*, 2018, 20: 640–643
- 95 Ikai T, Takayama K, Wada Y, Minami S, Apiboon C, Shinohara KI. *Chem Sci*, 2019, 10: 4890–4895
- 96 Zhou Y, Marson RL, van Anders G, Zhu J, Ma G, Ercius P, Sun K, Yeom B, Glotzer SC, Kotov NA. *ACS Nano*, 2016, 10: 3248–3256
- 97 Zeng C, Li T, Das A, Rosi NL, Jin R. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10011–10013
- 98 Dolamic I, Varnholt B, Bürgi T. *Nat Commun*, 2015, 6: 7117
- 99 Jin R. *Nanoscale*, 2015, 7: 1549–1565
- 100 Singh G, Chan H, Baskin A, Gelman E, Reppin N, Král P, Klajn R. *Science*, 2014, 345: 1149–1153
- 101 Zhou Y, Yang M, Sun K, Tang Z, Kotov NA. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 6006–6013
- 102 Zhu Y, Wang H, Wan K, Guo J, He C, Yu Y, Zhao L, Zhang Y, Lv J, Shi L, Jin R, Zhang X, Shi X, Tang Z. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 9059–9063
- 103 Zhang S, Shi W, Rong S, Li S, Zhuang J, Wang X. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 1375–1381

The recent development of multilevel chirality research based on nucleotide coordination complexes

Hui Li^{*}, Yanhong Zhu, Pei Zhou, Qiming Qiu, Wenjing Song, Leilei Gu

Key Laboratory of Clusters Science of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China

**Corresponding author (email: lihui@biteducn)*

Abstract: Chirality is a kind of special symmetry that is prevalent in nature. Organisms exhibit the function of multiple-level transformation of chirality. The transfer, induction and amplification of multi-level chirality are fundamental problems and vital to chemistry, biology, physics and materials science. Generally, there are four levels for chirality transformation from molecular chirality to macroscopic chirality, including configuration (molecular) chirality (first level), conformational chirality (second level), phase chirality (third level) and macroscopic chirality (fourth level). Based on the coordination supramolecular assemblies of nucleotides, the combination of X ray single crystal diffraction technique and solid-state circular dichroism spectrum is an effective way to study multiple-level chirality. The comprehensive understanding of the multi-level chirality transfer mechanism can provide guidelines for us not only to cognize the relationship between the structure and function of organisms, but also to design and synthesis of chiral functional materials and artificial molecular machines rationally. In this review, an effective method to study conformational chirality and phase chirality has been described based on the research results of nucleotide chiral coordination supramolecular assemblies, which is a combination of X-ray single crystal diffraction technique and solid-state circular dichroism spectroscopy. It is the first time to develop the concept of “Extending Axial Chirality” creatively based on axial chirality in organic chemistry to 1D coordination polymer. According to the accurate analysis of crystal structures, the roles of metal-ligand coordination bonding, hydrogen bonding, π - π stacking in chirality inducing, chirality assembly and chirality transfer were revealed. Also, the expectant research areas of chiral research in the future were prospected.

Keywords: chirality, crystal structure, circular dichroism spectra, coordination supramolecular assemblies, nucleotide

doi: [10.1360/SSC-2020-0069](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/SSC-2020-0069)