维普资讯 http://www.cqvip.com

综述

新型有序结构分子聚集体的构筑

郭亚梅 杜森 李建荣 卜显和*
(南开大学化学系,天津 300071)

本文概述了近年来我们在新型有序结构分子聚集体构筑方面取得的一些主要成绩,并展望了今后进一步的研究和发展方向。

关键词: 功能多胺 柔性配体 多吡啶配体 分子聚集体 手性 结构与功能
分类号: O611.4

通过配位键或氢键的形成而从简单小分子配体和金属离子构筑具有高级有序结构分子聚集体,已成为当前配位化学、超分子化学及材料和生命科学等领域中的主流和热点之一,并呈现出突飞猛进、方兴未艾的发展趋势[1~4]。可以预期,对这些新型体系结构和性能的研究不仅能开拓化学发展的新局面并会促进相关学科的交叉融合,并将进一步拓展其在医药、电子、光学、电化学、催化等诸多领域中的广阔应用前景[5]。

近年来人们借助刚性小分子配体(如4,4′-联吡啶)与金属离子的配位自组装获得了各式各样、精彩纷呈的零维、一维、二维和三维网络结构的功能配合物[6~10]。这类刚性配体在配位过程中,配体配位齿间的间距和夹角不发生明显变化,使得它们在配合物形成过程中具有最少的不确定因素。而以柔性配体(指在骨架上具有至少两个相邻非共线 σ 键的配体)构筑高级有序结构配合物的研究还很少。由于 σ 键可以自由旋转,这类配体可以根据配位环境的变化采取多种构型,这样的连接基团在配位时具有较大的变形能力,从而使配位齿间距离、夹角及连接基团的形状都能进行调整以适应配位环境的改变,从而更易形成独特结构。此外,配体的这种变形能力使所形成的结构具有一定的弹性,可能容纳体积不同的客体分子或离子,使得客体基团的吸附、释放、交换更容易进行[11]。由于柔性配体的这些特点,它们的配合物可能具有结构多样性、空穴大小的可调性以及其它刚性配体配合物所不具备的特殊性质和功能等。另外,从非手性配体构筑手性高级结构配合物也是富有挑战性和重要意义的工作[12~15]。分子手性和手性分子一直是化学和生命及材料科学研究中的热点和前沿领域,而有限多核手性配合物或分子聚集体的构筑和探索则是目前这一领域中最具挑战性和最引人注目的热点和难点之一[16,17],这类分子在手性识别与包结、非线性光学材料等方面可能具有重要的应用前景,并对探索生命科学和药学中的手性问题提供参考和启示。

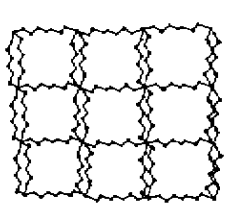
近年来,我们在这些方面进行了探索和努力,本文将简要介绍近年来我们在新型有序结构分子聚集体的构筑和功能配合物研究方面取得的一些主要成果。

1 以柔性双亚砜配体为建筑块(Building Block)构筑新型配位聚合物[18~21]

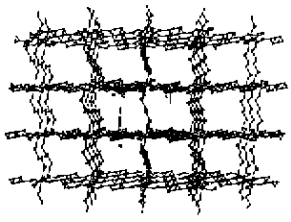
亚砜类化合物是含手性中心的硫氧双功能配体,它们的硫、氧原子均可参与配位,并且具有不同的配位倾向。我们制备了系列柔性双亚砜配体及其与铜、银、铂、稀土等的系列配合物。获得了零维、一

收稿日期:2001-10-16。收修改稿日期:2001-11-08。
国家自然科学基金资助项目(No. 29771019)。
* 通讯联系人。
第一作者:郭亚梅,女,27岁,博士研究生;研究方向:功能配位化学。

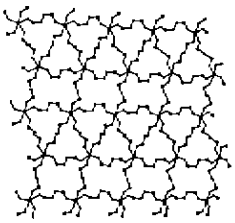
维普资讯 http://www.cqvip.com



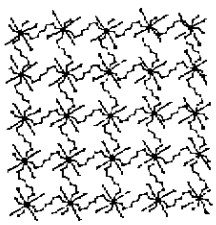
1



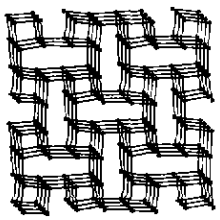
2



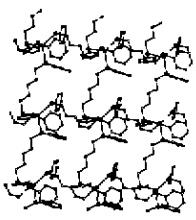
3



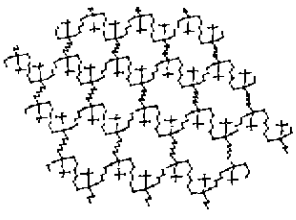
4



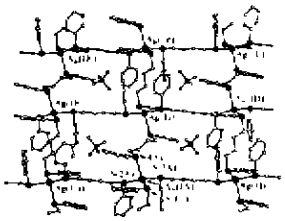
5



6



7



8

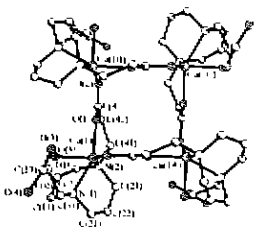
维、二维和三维的系列配合物(上图 **1**～**4** 列出了部分实例)。发现配合物结构类型、构成网络的金属环孔径大小与合成条件、配体的柔性程度等因素紧密相关。合成了多个系列的镧系配合物，获得了几种不同类型的具有二维网络结构的镧系配合物，其中具有(3/4, 5)网络结构的双(丙基亚砜)乙烷的硫氰酸盐配合物和(4, 4)网络结构的双(苯基亚砜)丁烷的高氯酸盐等的配合物都是十分新颖的化合物，部分配合物具有良好的发光性能等。

2 以柔性双硫醚配体为建筑块构筑新型配位聚合物[22,23]

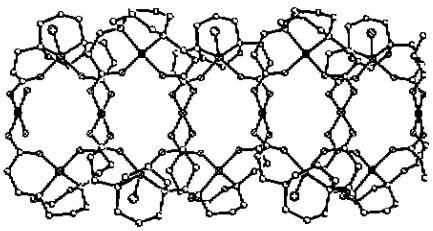
我们以系列柔性双硫醚作为桥联配体，构筑了系列结构新颖的金属配位聚合物，研究了溶剂、反位阴离子(counter anions)等对配合物结构的影响。从一个简单的配体获得了具有高度对称性的手性(10, 3)-a 网络[22]。上图 **5**～**8** 列出了部分实例。

3 以功能二氮大环配体为建筑块构筑新型配位聚合物[24～33]

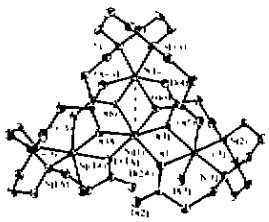
近年来，带臂二氮大环配合物受到高度重视，而功能侧臂的选择对相关配合物的功能和性质具有重要影响。我们以咪唑、羧酸、吡啶等为功能侧臂，以八员和七员二氮环为母体，合成了单臂和双臂的系列新配体，并成功获得这些配体相应的具有新颖结构的过渡金属(如铜、银、钴、镍等)配位聚合物，如直线三核的铜、镍配合物，平面三角四核的手性镍、钴配合物，铜一维链手性配合物，以及通过氢键形成的网



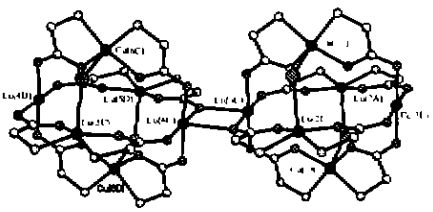
9



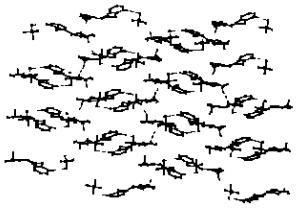
10



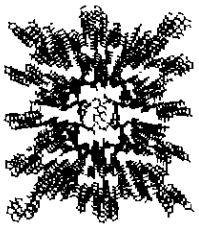
11



12



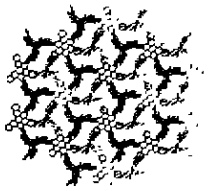
13

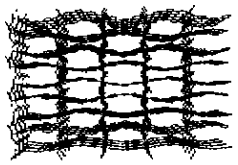


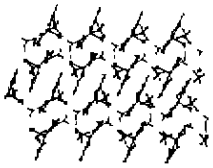
14

维普资讯 http://www.cqvip.com

15


16


17


18

络配合物等等，并研究了它们的磁性和溶液性质。从这些新型结构的配合物的合成条件、配体类型与配合物的结构特点、发现通过改变侧臂的类型和数量，可以选择性得到单核、双核、三核及多核结构的配合物，表明配合物的结构和配体的性质息息相关，这为设计特定类型的配合物积累了经验。图中 **9～14** 列出了部分实例。

4　吡啶类功能多齿配体为建筑块构筑新型配位聚合物[34～39]

具有多个配位点的吡啶类功能多齿配体，能够通过桥联结构的形成而构筑各类新颖结构和特定功能的超分子配合物，它们在非线性光学材料、磁性和超导材料、催化及生物活性等方面可能有良好的应用前景。我们制备了多个功能多齿配体与 Ag^{I}、Cu^{I} 和 Zn^{II} 等不同金属离子的配合物，研究了部分配合物的荧光和电化学性质。部分配合物形成独特的结构。利用金属 Cu(II)盐催化水解 3,4-二吡啶-1,2,4,5-四嗪，得到吡唑结构桥联的一维链状的和四核环状的 Cu^{2+} 的配合物。研究了部分过渡金属配合物的抗癌活性及与 DNA 的相互作用。上图 **15～18** 列出了部分实例。

未来展望：我们拟在上述研究的基础上，进一步设计、改进几类特殊结构的配体，并以之为建筑块构筑手性分子聚集体，并探索手性产生的内在根源，特别是探索如何从非手性的建筑块创造手性分子及其聚集体的方法和条件等，并深入研究结构与性能的关系。

参　考　文　献

[1] Batten S. R., Robson R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**, 1460.

[2] Chui S. S. Y., Lo S. M. F., Charmant J. P. H., Orpen A. G., Williams I. D. *Science*, **1999**, **283**, 1148.

[3] Tong M. L., Chen X. M., Ye B. H., Ji L. N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**, 2237.

[4] Zaworotko M. J. *Angew. Chem. Int Ed.*, **2000**, **39**, 3052.

[5] Leininger S., Olenyuk B., Stang P. J. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**, 853.

[6] Fujita M., Oguro D., Miyazawa M., Oka H., Yamaguchi K., Ogura K. *Nature*, **1995**, **378**, 469

[7] Fujita M. *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, **27**, 417

[8] Swiegers G., Malefetse T. J. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**, 3483

[9] Allen W. E., Fowler C. J., Lynch V. M., Sessler J. L. *Chem. Eur. J.*, **2001**, **7**, 721.

[10] Cho Y. L., Uh H., Chang S. Y., Chang H. Y., Choi M. G., Jeong K. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**, 1258.

[11] Hong M. C., Zhao Y. J., Su W. P., Cao R., Fujita M., Zhou Z. Y., Chan A. S. C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**, 2460.

[12] Soghomonian V., Chen Q., Haushalter R. C., Zubieta J., O'Connor C. J. *Science*, **1993**, **259**, 1596

[13] Ranford J. D., Vittal J. J., Wu D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**, 1114.

[14] Zheng L. M., Whitfield T., Wang X., Jacobson A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**, 4528.

[15] Maggard P. A., Stern C. L., Poeppelmeier K. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**, 7742.

[16] Stang P. J., Olenyuk B. *Acc. Chem. Res.*, **1997**, **30**, 502

[17] Zhang Y., Wang S., Enright G. D., Breeze S. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**, 9398.

[18] Bu X. H., Chen W., Lu S. L., Zhang R. H., Liao D. Z., Bu W. M., Shionoya M., Brisse F., Ribas J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**, 3201.

[19] Bu X. H., Chen W., Du M., Zhang R. H. *Cryst. Eng. Commu.*, **2001**, **30**, 1.

[20] Bu X. H., Weng W., Lu J. R., Chen W., Zhang R. H. *Inorg. Chem.*, **2001**, in press.

[21] Bu X. H., Weng W., Chen W., Zhang R. H. *Inorg. Chem.*, accepted.

[22] Bu X. H., Chen W., Du M., Kumar B., Wang W. Z., Zhang R. H. *Inorg. Chem.*, **2001**, in press.

[23] Bu X. H., Chen W., Hou W. F., Zhang R. H. submitted to *Inorg. Chem.*.

[24] Bu X. H., Du M., Shang Z. L., Zhang R. H., Liao D. Z.,

维普资讯 http://www.cqvip.com

Shionoya M., Clifford T *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**, 4190.

[25] Bu X. H., Du M., Zhang L., Liao D. Z., Tang J. K., Zhang R. H., Shionoya M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 593.

[26] Bu X. H., Du M., Zhang L., Shang Z. L., Zhang R. H., Shionoya M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 729.

[27] Bu X. H., Du M., Shang Z. L., Zhang L., Zhao Q. H., Zhang R. H., Shionoya M. *Eur J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1551.

[28] Bu X. H., Lu S. L., Zhang R. H., Aoki S., Clifford T., Kimura E. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, **298**, 50.

[29] Du M., Bu X. H., Wang G. C., Guo Y. M., Zhang R. H. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, **320**, 192.

[30] Du M., Bu X. H., Shang Z. L., Leng X. B., Zhang R. H. *Polyhedron*, in press.

[31] Bu X. H., Du M., Guo Y. M., Zhang L., Liao D. -Z., Hibbs W., Miller J. S., Ribas J. *Chem. Commun.*, in revision

[32] Bu X. H., Du M., Guo Y. M., Ribas J. Submitted to *Inorg. Chem.*.

[33] Bu X. H., Du M., Guo Y. M., Ribas J. Submitted to *Angew. Chem. Int. Ed.*

[34] Bu X. H., Morishita H., Tanaka K., Kumar B., Shionoya M. *Chem. Commun.*, **2000**, 971

[35] Bu X. H., Kumar B., Yamaguchi T., Nishimura M., Ito T., Tanaka K., Shionoya M. *Chem. Commun.*, **2000**, 1953.

[36] Sasa M., Tanaka K., Bu X. H., Shiro M., Shionoya M *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**, 10750.

[37] Bu X. H., Liu H., Du M., Wong K. M. C., Yam V. W. W., Shionoya M. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**, 4143

[38] Bu X. H., Liu H., Du M., Wong K. M. C., Yam V. W. W *Inorg. Chim. Acta*, accepted.

[39] Bu X. H., Liu H., Du M., Shionoya M. *Inorg. Chem.*, in revision, and so on

Novel Construction of Metal-assembled and Metal-Cluster Architectures

GUO Ya-Mei DU Miao LI Jian-Rong BU Xian-He*

(*Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin* 300071)

In this contribution, the recent development and future prospects on ligand-directed metal-assembled and metal-cluster architectures in our group, by using functional azacyclic ligands, bifunctional flexible ligands and polypyridyl ligands as building blocks, have been briefly described.

Keywords: **metal-assembled and metal-cluster architectures** **functional azacycles** **flexible ligand** **polypyridyl ligand** **chiral** **structure and functions**