



吡啶酰胺类配体及其配合物研究进展

史春越^{1,2} 葛春华³ 刘祁涛^{*,1,3}

(¹ 东北师范大学化学学院, 长春 130024)

(² 沈阳化工大学应用化学学院, 沈阳 110142)

(³ 辽宁大学化学学院, 沈阳 110036)

摘要: 本文按吡啶酰胺类化合物末端吡啶氮原子个数的不同, 将其分为单吡啶酰胺配体、双吡啶酰胺配体和多吡啶酰胺配体三类, 总结了近些年来在这类配体及其金属配合物的合成方法和结构特征方面的研究成果。结合文献和我们的工作, 比较详细的描述了研究相对较少的 3-(或 4-)吡啶酰胺配体及其配合物的研究进展。

关键词: 吡啶酰胺; 配合物; 配位聚合物; 研究进展

中图分类号: O641.4; O626.32*1; O623.626

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)08-1323-10

Progress in Pyridinecarboxamide Compounds and Their Complexes

SHI Chun-Yue^{1,2} GE Chun-Hua³ LIU Qi-Tao^{*,1,3}

(¹ Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

(² Applied Chemistry Department, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142)

(³ College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036)

Abstract: This article reviews the advances in synthesis and structure characterization of pyridine carboxamide compounds and their metal complexes. Three classes are described according to the numbers of terminal pyridine nitrogen of ligands. Based on the literatures and our work, particular attention is paid to the research progress in 3- or 4- pyridinecarboxamide ligands and their complexes.

Key words: pyridine carboxamide; complex; coordination polymer; progress

0 引言

酰胺基在自然界中广泛存在, 是蛋白质结构中不可缺少的组成部分, 并参与生物体内重要的生命过程。由于酰胺基既能作为氢键给体(-NH-), 又能作为氢键受体(-C=O)广泛地形成氢键, 而氢键是主客体分子识别的最主要的作用力之一^[1], 因此许多酰胺类化合物被设计成为高选择性的人工受体, 广泛地用于分子识别^[2-3], 成为配位化学的一个重要的配

体构造单元。金属与吡啶类有机配体自组装所形成的配合物以其多样的结构和独特的物理化学性能, 早已受到众多化学家的关注。将吡啶基与酰胺基组装在同一配体中, 不仅能够增加有机配体的功能性, 而且通过配位键与各种类型氢键的组合, 更容易得到具有各种新颖结构和特殊功能的配合物。化学家通过修饰吡啶酰胺配体的结构, 使用不同的金属离子, 选择不同的金属盐类, 应用多种合成方法和实验条件, 已经合成了许多单核的、多核的具有

收稿日期: 2009-11-03。收修改稿日期: 2010-04-06。

辽宁省教育厅创新团队项目(No.2007T052), 辽宁省教育厅重点实验室项目(No.2008S104), 辽宁大学博士启动项目资助。

*通讯联系人。E-mail: qtliau@lnu.edu.cn

第一作者: 史春越, 女, 31 岁, 讲师; 研究方向: 配位化学。

配位超分子结构和潜在应用功能的配合物。结合我们的研究工作,本文从合成方法、结构特征和性能的角度概括论述这类化学的进展情况。重点讨论 3-(或 4-)吡啶酰胺配体及其配合物。

在已合成的吡啶酰胺类配体的配合物中,2-吡啶酰胺配体的吡啶氮原子和酰胺基通常同时参与配位,形成五元螯合环。配位的酰胺基团可以是中性的、也可以是脱质子阴离子,因此吡啶酰胺化合物可以作为零价或一价、两价或多价阴离子配体。脱质子酰胺基团通常通过氮原子配位而电中性配体则往往是通过羰基氧原子配位。阴离子配体是强的 σ -供体能够稳定高价态的金属离子,而电中性配体则更有利于低价态的过渡金属离子^[9]。3-(或 4-)吡啶酰胺配体通常是吡啶氮与金属离子配位,酰胺基则较少参与配位,主要以形成各种类型的氢键参与构成和稳定配位超分子结构。配合物按金属和配体的不同,具有不同的配位几何,平面四边形、平面角锥型或八面体几何构型都是已知的。此外,单聚、二聚、三聚和寡聚配合物和具有不同金属与配体比例的配合物也被人们所知。与此同时,人们也对这些结构各异的金属配合物的电化学、光学、催化以及磁性等方面进行了广泛的研究,甚至有些配合物应用到模拟生命体的研究中^[9]。

在羧酸或其衍生物与胺反应制备吡啶酰胺所使用的各种偶联试剂中,三苯基磷是最常使用的^[6],也有首先用亚硫酸氯或乙二酰氯把羧酸转化成酰氯的再和胺反应^[7]。另一种活化羧酸的方法是使用 Mukaiyama's 试剂(碘化 *N*-甲基-2-氯吡啶盐)也能得到较高收率只是分离副产物有些麻烦^[8];而最近使用 Staab's 试剂(*N,N'*-羰基二咪唑,CDI)不仅收率高且很容易分离副产物^[9]。

1 单吡啶酰胺配体及其配合物

将酰胺基引入吡啶,得到单吡啶酰胺类配体(图 1)通常可由合适的伯胺与 2-(或 3-、4-)吡啶羧酸或其衍生物缩合反应制备,产物如图 1a 所示,常用的伯

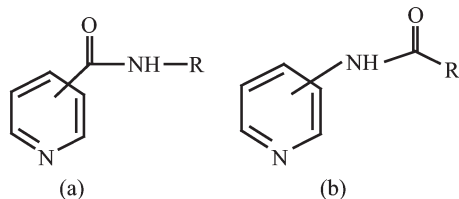


图 1 单吡啶酰胺的 2 种常见结构

Fig.1 Two general structure of monopyridylamides

胺和吡啶羧酸列于图 2。另一种得到含酰胺基的吡啶类配体的方法是由合适的胺基吡啶与羧酸(或其衍生物)缩合反应制备,产物如图 1b 所示。

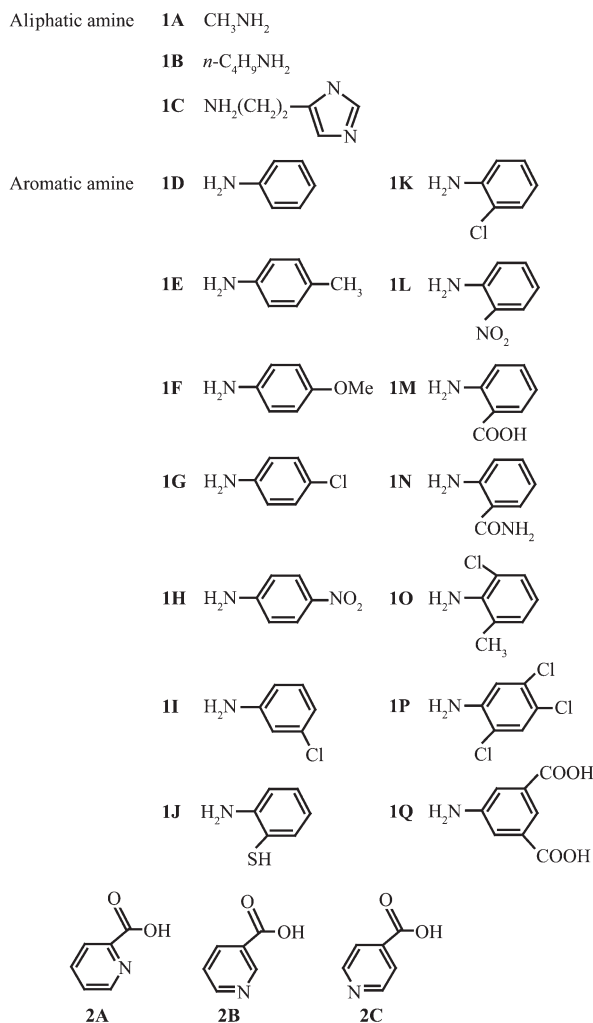


图 2 制备单吡啶酰胺的伯胺(1)和羧酸(2)结构示意图

Fig.2 Scheme of primary amine (1) and carboxylic acids (2) used for the preparation of monopyridylamides

早在 1969 年,Yamasaki^[10]报道由 2A 和 1A 制备的配体 L¹H 与 Ni(II),Co(II),Cu(II)形成的配合物并通过光学和磁方法推测它们的结构。当金属和配体的物质的量之比为 1:1 时所得到的配合物构型是平面四边形;而物质的量之比为 1:2 或 1:3 时配合物为扭曲的八面体构型。此外还获得由脱质子阴离子(L¹)⁻与 Pd(II)的配合物[Pd(L¹)₂] $\cdot$ 2H₂O。此后,Puddephatt 等^[11]制备出配合物 *trans*-[Pd(L²H)₂Cl₂] $\cdot$ H₂O(其中 L²H 为 2B 与 1A 缩合产物)的单晶。X-射线晶体衍射数据表明,Pd²⁺与 2 个中性配体的吡啶氮原子以及 2 个氯负离子配位完成平面四边形构型。该配合

物通过配体之间的酰胺基…酰胺基以及 $\text{Cl}\cdots\text{H}_2\text{O}$ 的氢键作用形成三维网状结构。

通过引入长链的正丁基模拟超分子主体分子杯芳烃的结构, Gale 和 Loeb 的研究小组^[12]利用中性配体 L^3H (**2B** 与 **1B** 缩合产物) 能够提供氢键给体的酰胺基团键合各种含氧阴离子客体的特点, 使其与 $\text{Pt}(\text{II})$ 形成的配合物 $[\text{Pt}(\text{L}^3\text{H})_4]^{2+}$ 成为一类有效包结阴离子(如 CF_3SO_3^- , ReO_4^- , NO_3^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- 和 CH_3COO^-) 的受体。随后, 他们又研究了第二代的杯芳烃模拟物, 2 个 3,5-(*N,N'*-二正丁基)吡啶二酰胺配体顺式配位到 $[\text{Pt}(4,4'$ -二正丁基-2,2'-联吡啶)]²⁺ 也得到含有 4 个酰胺基预组织结构的配合物受体^[13]。通过对比研究得出为什么该类受体选择性键合 NO_3^- 或 CH_3COO^- 阴离子的能力不如第一代受体键合能力的理论解释。如图 3a 所示, 第一代受体采取协同的变构键合, 这样键合第一个阴离子后更有利于受体键合第二个阴离子实现受体-底物的相互作用; 而第二代受体也采取预组织的 1,2-交替构象键合阴离子, 但键合第一个阴离子后再键合第二个阴离子时受阻(图 3b)。

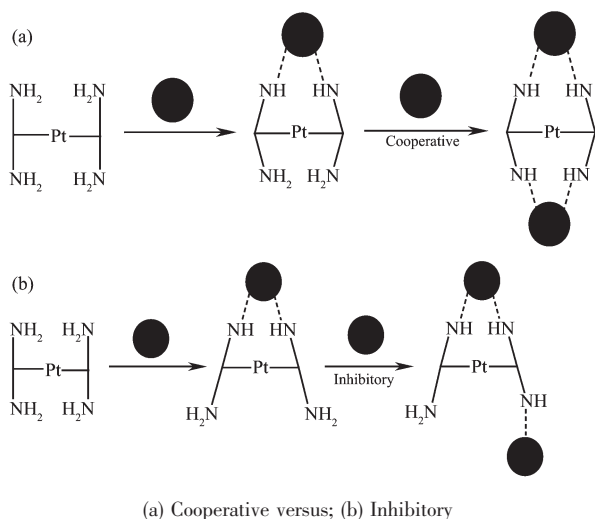


图3 受体不同的键合模式

Fig.3 An illustration of receptors produce different binding scenarios

Mascharak 等用 **2A** 的乙酯衍生物与组胺 **1C** 缩合得到仿糖肽抗生素类药物博来霉素(BLM)的配体 L^4H 并且成功获得 3 个配合物的单晶, 即 $[\text{Cu}(\text{L}^4)(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 1.46\text{H}_2\text{O}$ ^[14], $[\text{Fe}(\text{L}^4)_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[15] 和 $[\text{Cu}(\text{L}^4)\text{Cl}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[16]。在这些晶体的结构中配体的酰胺基氮原子都是脱质子与金属键合, 吡啶氮以及咪唑基氮原子均参与配位完成三齿配位。上述 2 个 $\text{Cu}(\text{II})$ 配

合物与 $[\text{Cu}(\text{II})\text{-BLM}]$ 配合物的电子顺磁共振(EPR)参量和吸收光谱数据十分相似, 指出在配合物 $[\text{Cu}(\text{II})\text{-BLM}]$ 中的 $\text{Cu}(\text{II})$ 配位层结构是以研究这些相对简单的酰胺基配体即 L^4H 所形成配合物的晶体结构特征为依据。变温穆斯堡尔谱和磁化率测量表明 $\text{Fe}(\text{III})$ 配合物中的 Fe 离子具有低自旋电子排布, 该深红色的三价铁配合物可以通过电化学或化学方法还原成紫色的二价亚铁化合物。一个类似 $\text{Fe}(\text{III})$ 结构的三价金属 Ga 配合物 $[\text{Ga}(\text{L}^4)_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 也有报道^[17], 该阴离子配体的配位方式也是三齿螯合。

近些年, 人们相继开展用 **2A** 分别与无取代 **1D**, 对位取代 **1E**, **1F**, **1G**, **1H** 和间位取代 **1I** 等芳香伯胺缩合得到的配体 L^5H , L^6H , L^7H , L^8H , L^9H , L^{10}H 制备各种金属配合物的研究工作。例如阴离子配体提供 N(吡啶氮), N(酰胺基氮)配位的四面体构型配合物 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^5)_2]$ ^[18]; 平面四边形构型配合物 $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{L}^6)_2]$, $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{L}^6\text{H})(\text{L}^6)\text{Cl}]$, $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{L}^6)\text{Cl}]$ ^[19], $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{L}^6)\text{Cl}_2]$ ^[20] 和八面体构型配合物 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}_3)]$ ($\text{L}=\text{L}^5, \text{L}^6, \text{L}^7, \text{L}^8$)^[21], $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ ^[22], $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{L})(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ ($\text{L}=\text{L}^5, \text{L}^6, \text{L}^7, \text{L}^8, \text{L}^9$)^[23], $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{L}_3)]$ ($\text{L}=\text{L}^5, \text{L}^6, \text{L}^7, \text{L}^8, \text{L}^9$)^[24]。中性配体提供 N(吡啶氮), O(酰胺基氧)配位的八面体构型配合物 $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L}^5\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)^[25-27], $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L}^6\text{H})_3][\text{ClO}_4]_2 \cdot \text{MeCN}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$)^[27], $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{LH})_2\text{Cl}_2]$ ($\text{LH}=\text{L}^6\text{H}$ ^[28], L^{10}H ^[29]), $[\text{VOCl}_2(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})(\text{L}^5\text{H})]$ ($n=1, 2, 3$), $[\text{VO}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}(\text{L}^5\text{H})]_2$, $[\text{VCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L}^5\text{H})]$ ^[30] 和 $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^5\text{H})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}$)^[31]。在这些配合物中, $\text{Ln}(\text{III})$, $\text{Pt}(\text{II})$ 和 $\text{Au}(\text{III})$ 配合物具有与 DNA 作用和抗肿瘤等生物活性; $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{III})$ 配合物可用作环氧化反应的良好催化剂; 而其他配合物则具有磁性和氧化还原性质。

为考察邻位取代芳香伯胺中具有配位原子的邻位取代基对晶体结构的影响, 一系列 Co^{III} 和 Fe^{III} 与 *N*-2-巯基苯基-2'-吡啶酰胺配体 L^{11}H_2 (**2A** 和 **1J** 缩合产物) 及其衍生物 *N*-2-巯基-2-甲基丙基-2'-吡

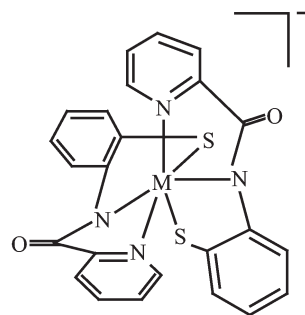


图4 八面体 Co^{III} 或 Fe^{III} 配合物

Fig.4 Octahedral Co^{III} or Fe^{III} complex

脒酰胺或 *N*-2-甲硫基苯基-2'-吡啶脒酰胺的配合物相继合成出来^[32-35]。图 4 所示,三价金属离子与 2 个三齿阴离子配体中的吡啶氮、脒基氮以及邻位的硫原子配位完成八面体几何构型。

该配体还能够与 $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ 反应获得类似结构的配合物 $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{V}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{II}})_2]$ ^[36]。金属离子 V^{III} 采取扭曲的八面体构型,2 个三齿配体参与配位,2 个脱质子氢的脒基氮原子彼此反式。反应体系中加入三乙胺起到促进脒基团脱去质子氢有利于脒基氮原子参与配位的目的。此外,利用同样的配体得到一种预期的 Mo^{VI} 配合物 $[\text{MoO}_2(\text{L}^{\text{II}})]2\text{THF}$ 和意外的 β -八钼酸盐的簇合物^[37]。

在 **2A** 分别与 **1K**, **1L**, **1M**, **1N**, **1O**, **1P** 缩合产物 $\text{L}^{\text{II}}\text{H}$, $\text{L}^{\text{III}}\text{H}$, $\text{L}^{\text{IV}}\text{H}$, $\text{L}^{\text{V}}\text{H}$, $\text{L}^{\text{VI}}\text{H}$, $\text{L}^{\text{VII}}\text{H}$ 构筑的配合物中,阴离子配体提供 *N,N* 配位的有四面体构型的配合物 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{II}})_2]$ ^[18] 和三角双锥构型的顺磁性配合物 $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{VI}})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$)^[38]。中性配体提供 *N,O* 配位的是八面体构型的配合物 $[\text{VOCl}_3(\text{L}^{\text{III}}\text{H})]$, $[\text{VOCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L}^{\text{III}}\text{H})]$ 和 $[\text{VCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L}^{\text{III}}\text{H})]$ ^[39]。

配合物 $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{II}}\text{H})(\text{L}^{\text{I}})\text{Cl}_2$ ^[40] 晶体结构表明一个负一价阴离子配体通过脱质子的脒基氮和吡啶氮配位到金属中心;而另一个中性配体通过脒基氧和吡啶氮参与配位。负一价脒基配体和 2 个配位的 Cl^- 电中和三价 Ru^{3+} 。该配合物也是环烯烃环氧化反应的高效催化剂。 $\text{L}^{\text{IV}}\text{H}_2$ 及其它的阴离子配体 $(\text{L}^{\text{IV}}\text{H})^-$, $(\text{L}^{\text{IV}})^{2-}$ 能够与二价金属离子 Co^{II} 、 Ni^{II} 、 Cu^{II} 、 Zn^{II} 、 Pd^{II} 、 Pt^{II} 得到多种配合物^[41]。推测它们的结构表明, $\text{L}^{\text{IV}}\text{H}_2$ 和 $(\text{L}^{\text{IV}}\text{H})^-$ 是通过脒基氧原子配位到金属离子,而 $(\text{L}^{\text{IV}})^{2-}$ 则是通过脒基氮原子配位的。同样地,中性 $\text{L}^{\text{V}}\text{H}_2$ 以及它的一价阴离子配体 $(\text{L}^{\text{V}}\text{H})^-$ 与 Co^{II} 、 Ni^{II} 、 Cu^{II} 也得到多种配合物^[42]。 $\text{L}^{\text{V}}\text{H}_2$ 作为双齿螯合剂通过吡啶氮和脒基氧原子键合金属离子。反应条件不同, $(\text{L}^{\text{V}}\text{H})^-$ 可以作为双齿(吡啶氮,脒基氮)或三齿(吡啶氮,脒基氮和伯胺氮)配体。

相对于上述 2-吡啶脒配体而言,3-(或 4-)取代吡啶脒配体则研究得很少。为了更好地研究金属与吡啶脒类中性配体形成的配合物中氢键作用规律以及阴离子对结构的影响,我们相继合成了配体 $\text{L}^{\text{VIII}}\text{H}$ (**2B** 和 **1E** 缩合), $\text{L}^{\text{IX}}\text{H}$ (**2B** 和 **1G** 缩合), $\text{L}^{\text{X}}\text{H}$ (**2C** 和 **1D** 缩合), $\text{L}^{\text{XI}}\text{H}$ (**2C** 和 **1E** 缩合), $\text{L}^{\text{XII}}\text{H}$ (**2C** 和 **1H** 缩合) 并且得到了一系列 Cu^{II} 的配合物。例如,双核轮轴状配合物 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4(\text{L}^{\text{VIII}}\text{H})_2] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ^[43], 它是通过脒基氮、乙酸根氧与溶剂分

子乙醇之间的氢键作用以及芳环堆砌作用进一步连接成为二维超分子网状结构。硝酸抗衡阴离子作为双位点连接桥形成一维配位聚合物 $\{[\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}}\text{H})_3(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ^[44] 和不同连接桥的一维配位聚合物,即具有反铁磁性的 $\{[\text{Cu}(\mu_{1,5}\text{-dca})_2(\text{L}^{\text{II}}\text{H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2(\text{L}^{\text{II}}\text{H})_2]_n$ 和铁磁性的 $[\text{Cu}(\mu_{1,5}\text{-dca})_2(\text{L}^{\text{II}}\text{H})_2]_n$ (其中 $\text{dca} = \text{N}(\text{CN})_2$)^[45]。同样的配体,金属盐以及相似的反应条件(只是溶剂中含水或不含水)得到结构迥异的配合物 $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{IX}}\text{H})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4(\text{L}^{\text{IX}}\text{H})_2] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ^[46]。晶体结构测定表明,前者单核配合物通过氢键和芳环堆砌作用连接成三维结构,其中包含一维水链。而后者双核轮轴状配合物是通过溶剂乙醇的双重氢键和芳环堆砌作用形成二维超分子网状结构。再比如金属采取平面四边形构型的配合物 $\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}}\text{H})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和轮轴状的配合物 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4(\text{L}^{\text{II}}\text{H})_2](\text{L}^{\text{II}}\text{H})_2$ ^[47]。而同样的配体,相同的反应条件只是金属盐的阴离子不同(NO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^-)也得到了 3 个结构不同的单晶,即金属 Cu 离子采取八面体构型的 $\text{Cu}(\text{L}^{\text{X}}\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2$ 和平面角锥构型 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{L}^{\text{X}}\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$ 和轮轴状的 $\text{Cu}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4(\text{L}^{\text{X}}\text{H})_2$ ^[48]。

最近,孙为银等合成了三脚架形状的配体 $\text{L}^{\text{XIII}}\text{H}_2$ (**2C** 和 **1Q** 缩合),并在水热条件下得到一个三维镍金属-有机框架结构的配合物 $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{XIII}})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[49]。通过配体连接的 Ni 原子间有着弱的反铁磁相互作用。

2 双(2-吡啶脒)配体及其配合物

近几十年来,双(2-吡啶脒)配体(如图 5 所示)及其配位化合物已得到较深入细致的研究,人们利用此类配体合成了大量的具有电化学、光学、磁性能以及催化性能的配合物。这方面的研究已有优秀的综述文章^[50-52]可供查阅,本文不再赘述。仅用图 6 列出常用制备双(2-吡啶脒)配体的二胺和羧酸;图 7 给出金属与配体间的各种配位模式。

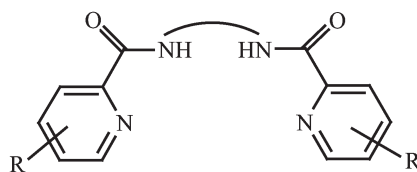


图 5 双(2-吡啶脒)的常见结构

Fig.5 General structure of bis(2-pyridylamides)

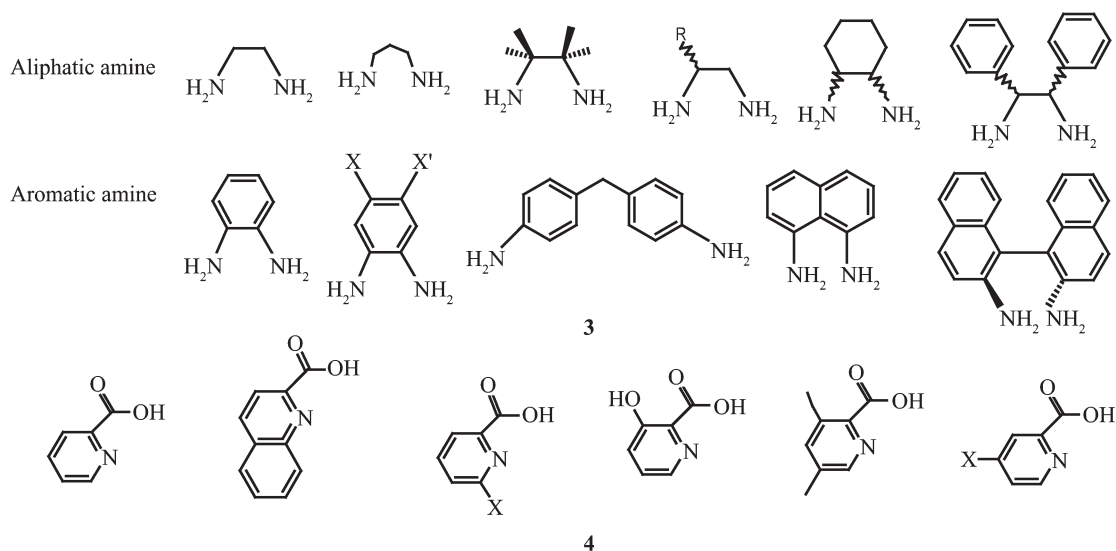


图 6 制备双(2-吡啶酰胺)的二胺(3)和羧酸(4)结构示意图

Fig.6 Scheme of diamine (3) and carboxylic acids (4) used for the preparation of bis(2-pyridylamides)

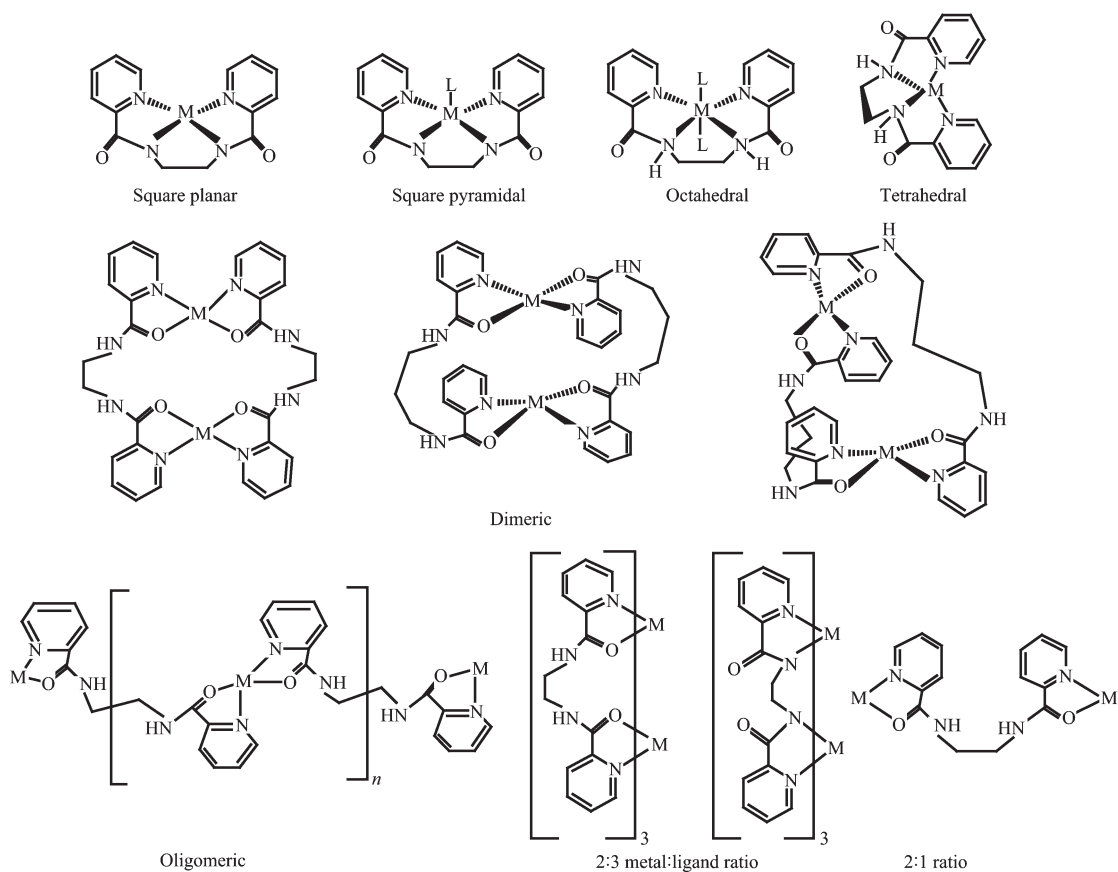


图 7 双(2-吡啶酰胺)金属配合物的常见结构

Fig.7 General structures of metal complexes with bis(2-pyridylamides)

3 双(3-或 4-吡啶酰胺)配体及其配合物

非邻位双吡啶基酰胺配体由于通常两端吡啶基同时发生配位,故极易形成大环单核或多核配位

模式。又由于酰胺基易于形成各类氢键,故双(3-或 4-吡啶酰胺)配体可能形成多种多样的配位超分子结构,并展现出各种优良性能。

1998 年,Atwood 等^[53]用 4-胺甲基吡啶与间苯二

甲酰氯制得了水溶性的双吡啶基双酰胺配体, N,N' -双(4-吡啶基甲基)间苯二甲酰胺, 并合成了它的铜(II)配合物单晶。晶体结构测试表明, 配合物具有双核大三环笼状结构。制备反应和配合物结构示意图如图 8 所示。晶体中中性超分子笼结构沿 $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 轴堆积。配位水分子和包含在笼中的结晶水分子以氢键连接构成 $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ 簇, 被填充在配位分子笼中, 其结构与天然冰中的 $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ 簇十分类似。论文一经发表引起很大反响。Plater^[54]进一步合成了上述配体与 2,2'-联吡啶和 Cu(II)形成的三元配合物单晶, 结构测试表明, 晶体中存在着两类不同的铜原子 Cu(1)和 Cu(2), 两者均采取变形的八面体配位几何, 都是平面上为 4 个吡啶氮原子配位(2 个分别来自 2 个吡啶酰胺分子, 2 个来自一个联吡啶分子), 但前者的轴向配位均为水分子氧, 而后的轴向配位 1 个来自水分子氧, 另一个来自配位在 Cu(1)上的吡啶酰胺分子的酰胺基氧。这是不多见的非邻位吡啶酰胺分子中的酰胺基配位的例子。晶体呈双股一维无限链状结构, 股间由酰胺基氧链接。

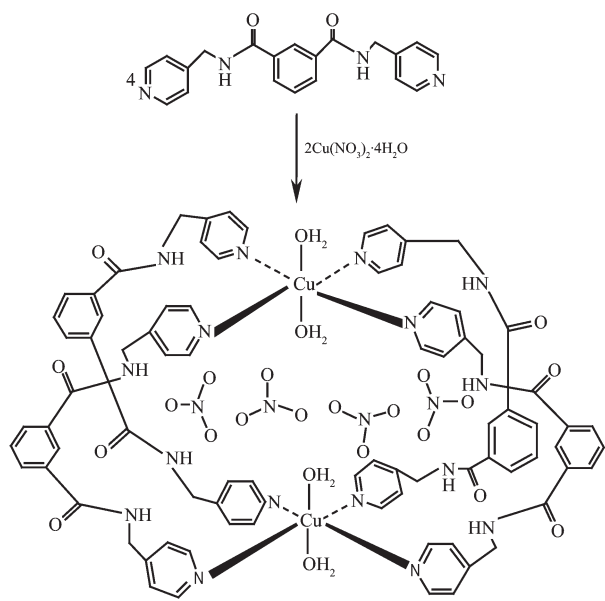


图 8 水溶液中双核笼状超分子配合物的合成和结构示意图

Fig.8 Schematic diagram representing the formation of a dinuclear cage-like supermolecule complex in aqueous media

Kitagawa 等^[55]研究了配体 N -(4-吡啶基乙基)异烟酰胺 (4-peia) 与 $\text{Co}(\text{NCS})_2$ 形成的配位聚合物 $[\{\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{-peia})_2\} \cdot 4\text{Me}_2\text{CO}]_n$ 。配合物中 $\text{Co}(\text{II})$ 离子为八面体配位构型, 平面上为 4 个吡啶基氮, 轴向

上为 2 个硫氰酸根。每个 $\text{Co}(\text{II})$ 离子由 3 个配体连接, 成为蜂窝状二维网络结构, 层间以酰胺基氢键连接构成三维立体结构, 并具有大小为 $0.44\text{ nm} \times 0.44\text{ nm}$ 的通道, 丙酮分子就无序地居于其中。有趣的是, 当加热时丙酮分子可以被除去, 晶体转变为无定形物 $[\{\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{-peia})_2\}]_n$, 而将其放入丙酮蒸气中, 又可吸附丙酮恢复原配合物晶体结构。这种由于客体吸附-脱附导致的晶体-无定形之间的可逆变化, 对发展所谓“柔性”多孔配位聚合物材料有重要意义。Dastidar 的研究组详细考察了 (N -(3-吡啶基)烟酰胺, N -(3-吡啶基)异烟酰胺, N -(4-吡啶基)烟酰胺, N -(4-吡啶基)异烟酰胺)^[56-58]和双吡啶基尿素 (N, N' -双(3-吡啶基)尿素, N, N' -双(4-吡啶基)尿素)^[59-61]等最简单的双吡啶基酰胺配体的拓扑性质、氢键作用以及平衡阴离子等因素对所形成的 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 金属配合物孔洞结构的影响。

其他较常见的非邻位吡啶酰胺配体如图 9 所示。柔性配体 L^2H_2 与阴离子不同的 $\text{AgX}(\text{ClO}_4^-$, CF_3SO_3^- , NO_3^-) 反应得到 3 种配位聚合物 $[\{\text{Ag}(\text{L}^2\text{H}_2)[\text{ClO}_4]\}]_\infty$, $[\{\text{Ag}(\text{L}^2\text{H}_2)[\text{CF}_3\text{SO}_3]\}]_\infty$, $[\{\text{Ag}(\text{L}^2\text{H}_2)[\text{NO}_3](\text{H}_2\text{O})_{1.25}\}]_\infty$, 它们均通过配体酰胺基之间的氢键作用进一步组装成波浪型片状二维结构。而该配体与 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应也得到了 2 种配位聚合物 $\text{trans}-[\{\text{Zn}(\text{L}^2\text{H}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}[\text{ClO}_4]_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]_\infty$ 和 $[\{\text{Cd}(\text{L}^2\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})_3\}[\text{ClO}_4]_2]_\infty$ 。前者是金属环的无限链进而形成隧道状二维结构, 后者是 Z 型链通过阴离子、酰胺基团和配位的水分子间的氢键作用进一步连接成二维结构^[62]。当 CuI 的乙腈溶液扩散到配体 L^2H_2 的氯仿-乙醇溶液中得到两种单晶, 非互穿的包含椭圆形空穴 ($1.56\text{ nm} \times 3.0\text{ nm}$) 的二维 (4,4)-拓扑网状结构 $[\{\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{L}^2\text{H}_2)_2 \cdot (\text{CHCl}_3)_3\}]_n$ 和双重互穿的 β -片型网状结构 $[\{\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{L}^2\text{H}_2)_2\}]_n$ 。相似的反应条件只是把金属盐换成 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 时得到一维链状结构 $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{NO}_3)_2]_n$ ^[63], 由于水分子和硝酸根负离子没有参与配体的识别过程, 因此一维链没有进一步形成 β -片型网状模式的可能。如果小心地把 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaSCN 的甲醇液放置到 L^2H_2 或 L^3H_2 的硝基苯溶液上面静置一段时间能够得到 (4,4)-拓扑网状结构的单晶 $\{\text{Cu}(\text{L}^2\text{H}_2)_2(\text{SCN})_2 \cdot 6(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)\}_n$ 和 $\{\text{Cu}(\text{L}^3\text{H}_2)_2(\text{SCN})_2\}_n$ ^[64]。值得注意的是, 在前者的晶胞中捕获到 6 个硝基苯聚集态; 而后者即使改变溶剂如氯仿或甲苯只能够得到不包含溶剂分子的相同单晶。这说明晶体的生长不是依赖溶

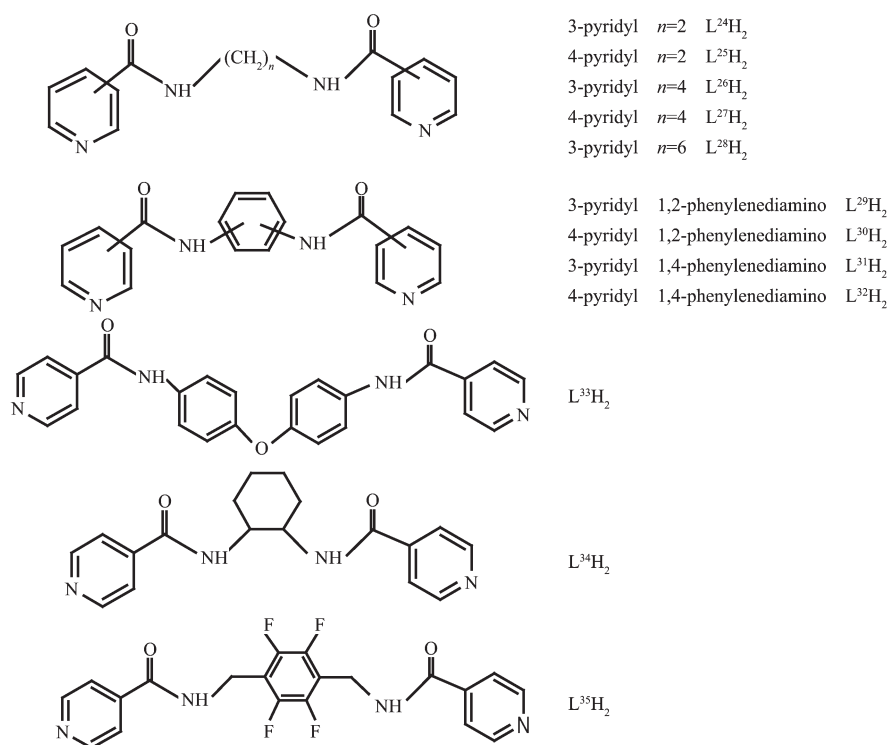


图 9 双(3-或 4-吡啶酰胺)配体的常见结构示意图

Fig.9 Scheme of general structures of bis(3-, or 4-pyridylamides)

剂的性质,而是足够刚性的配体芳环间相互作用影响晶体的结晶。

同样具有柔性的配体 $L^{25}H_2$ 与 $Cu(ClO_4)_2$ 反应,在同一个烧杯中得到 2 种不同网状结构的配位聚合物 $\{[Cu(L^{25}H_2)_2(H_2O)] \cdot (ClO_4)_2 \cdot (H_2O)_6\}_n$ 和 $\{[Cu(L^{25}H_2)_2(ClO_4)] \cdot (ClO_4)\}_n$ (分别标示于如图 10a 和 10b)。前者

铜离子通过 2 个偏转(gauche)构象的配体桥联得到闭合环状结构,后者铜离子通过 2 个反式(anti)构象的配体形成菱形格子结构^[65]。

该配体还与 $Cu(NO_3)_2$ 或 $Cu(BF_4)_2$ 得到结构类似于图 7a 的一维链状配位聚合物 $\{[Cu(L^{25}H_2)_2(H_2O)] \cdot (NO_3)_2 \cdot 6H_2O\}_n$ 和 $\{[Cu(L^{25}H_2)_2(H_2O)] \cdot 2BF_4 \cdot 6H_2O\}_n$ 。

最近, Biradha 等^[68]利用 $L^{24}H_2 \sim L^{27}H_2$ 这 4 种配体合成一系列铜(II)配位聚合物,并且得到了它们的单晶结构。文献中详细探讨网状结构的识别、转换以及客体分子和阴离子的交换动力学等方面的工作。

另一个柔性配体 $L^{28}H_2$ 与 Ag^+ 培养出 4 个阴离子或溶剂不同的配位聚合物单晶,研究了它们的结构及阴离子交换反应。实验结果表明阴离子选择性交换可能与阴离子的水合能和转换过程中的结构识别有关^[69]。

刚性苯环作为双齿端位吡啶酰胺的连接部分, Burchell 课题组^[70-72]系统研究了配体 $L^{29}H_2$ 和 $L^{30}H_2$ 与不同阴离子的 Ag^+ 或 Hg^{2+} 金属盐得到的单晶结构,体系中配体的酰胺基氢键作用和阴离子键合自组装形成结构各异的多种配位聚合物。配体 $L^{31}H_2$ 和 $L^{32}H_2$ 与 $HgCl_2$ 反应得到 2 种类型的二维网状结构,前者 3-吡啶基配体依靠吡啶 N 原子的配位键和

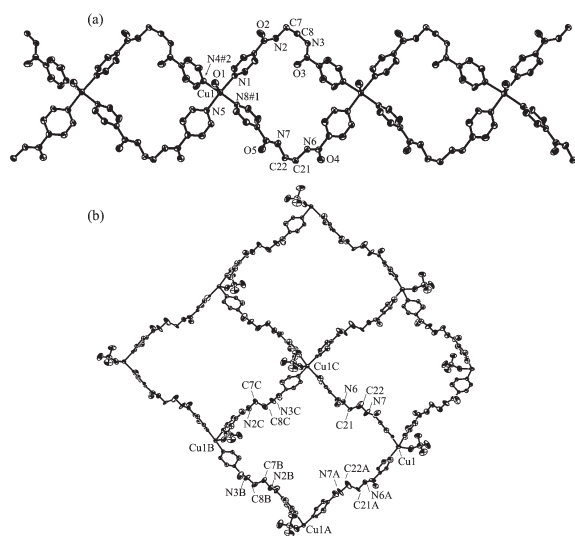


图 10 (a)一维环状聚合链; (b)菱形栅格

Fig.10 (a) 1D looped polymeric chain and (b) view of the rhombus-like grid

酰胺基的氢键作用形成二维网状结构,而后者 4-吡啶基配体则单纯依靠吡啶基 N 原子和酰胺基 O 原子的配位键形成二维结构^[73]。此外 $L^{32}H_2$ 与 HgI_2 (室温)或 $CuCl_2$ (水热条件下)分别得到具有非线性光学活性的一维螺旋链状配位聚合物^[74]和具有大的孔洞结构的三重互穿的(3,4)-连接网状混配配合物^[75]。更有趣的是该配体与 Pt 和 Pd 自组装得到的超分子配合物可发生平面四边形和三角形几何构型的互变异构(如图 11 所示),从可变室温核磁共振图中可以看出 Pt 配合物的互变异构转换很快,而 Pd 配合物则进行得相对较慢^[76]。

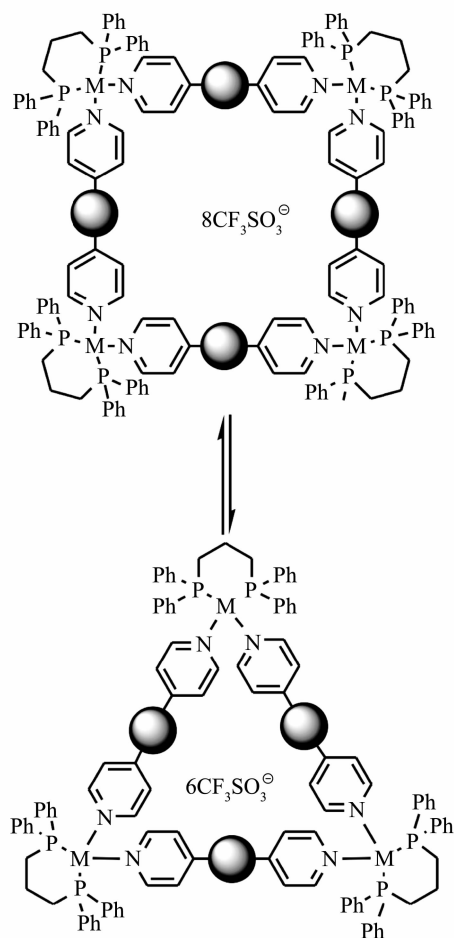


图 11 具有不同空间尺寸双吡啶酰胺堆砌块自组装
四边形和三角形结构互变

Fig.11 Self-Assembly of interconverting squares and triangles from simple bis-pyridyl building blocks with different spacer lengths

X-单晶衍射数据可以看出,配体 $L^{33}H_2$ 与 $Co(II)$ 自组装得到的配合物是由配位键和氢键的共同作用构成的具有空间隧道的三维互穿结构。当脱去隧道中的溶剂分子时,晶体没有坍塌且保持着占有

31.4%自由空间的纳米孔结构^[77]。

Anthony 等^[78-79]使用手性配体 $L^{34}H_2$ 合成了 3 个配合物 $Zn(L^{34}H_2)Cl_2$, $Zn(L^{34}H_2)Br_2$, $Ag(L^{34}H_2)NO_3$ 。强烈的氢键和配位键增加配合物的热稳定性,并具有较好的光学活性。

氟代的配体 $L^{35}H_2$ 与 $Zn(OAc)_2$ 反应得到一维 Z 型链配位聚合物,通过氢键相互作用自组装形成三维超分子孔状结构并在室温发出强的荧光^[80]。 $L^{35}H_2$ 与 $CuCl_2$ 和 $Cu(ClO_4)_2$ 自组装得到 2 个结构相似的二维(4,4)-层状配合物并且考察了它们的光谱性质^[81]。

4 多吡啶酰胺配体及其配合物

近几年,多吡啶酰胺配体即三齿^[82]甚至四齿^[83]吡啶酰胺配体及其配合物也见报道(图 12),这些过渡金属配合物的结构更加多样、新颖,由此可能带来的各种优良性质也得到人们的密切关注。

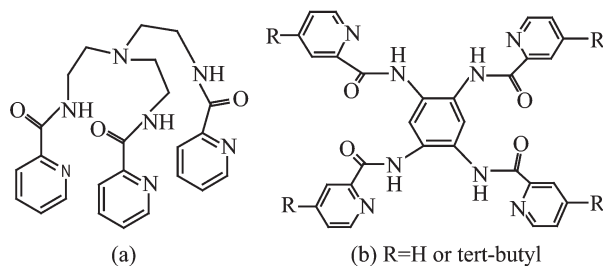


图 12 (a)三齿吡啶酰胺配体;(b)四齿吡啶酰胺配体

Fig.12 (a) tridentate pyridylamide and (b) tetradentate pyridylamide

最近,Kitagawa 小组^[84]还合成一个三吡啶基酰胺配体,1,3,5-苯三甲酸-三[N-(4-吡啶基)酰胺](4-btapa,如图 13 所示)并得到它与 $Cd(II)$ 离子的配合物晶体 $[Cd(4-btapa)_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \cdot 2DMF]_n$ 。晶体中镉离子采用近于理想的八面体配位几何构型,与 6 个不

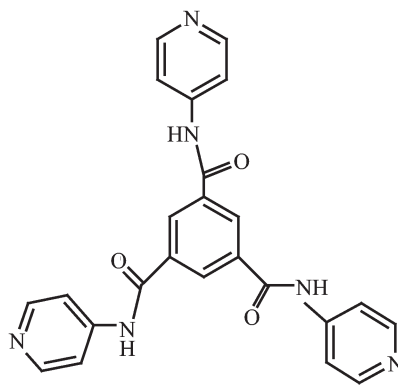


图 13 1,3,5-苯三甲酸-三[N-(4-吡啶基)酰胺]

Fig.13 1,3,5-Benzene tricarboxylic acid tris[N-(4-pyridyl)amide]

同的 4-btapa 分子的吡啶氮配位。而每个 4-btapa 分子同时与 3 个 Cd(II)离子配位,形成三维无限网络结构,结构中包含有大小为 0.47 nm×0.73 nm 的通道,酰胺基有序地位于通道表面成为对客体的有效识别位置。硝酸根,结晶水和 DMF 被包结在通道中,与酰胺基以氢键作用连接。同样有趣的现象是配合物晶体在加热失去结晶水和 DMF 后,即转变为无定形的配位聚合物[Cd(4-btapa)₂(NO₃)₂]_n,而当引入水和 DMF 时又恢复为原配合物晶体,此过程可反复进行。同时在晶体中的包结物还可选择性地与其他分子(例如甲醇)交换,得到相应的配合物晶体,它们也同样可以发生晶体-无定形之间的转换。此外,研究了配合物的催化性质。

综上所述,吡啶酰胺类配体及其配合物具有很多新颖的结构和性质。它们在催化、医药、生物化学及生命科学中有着潜在的应用前景。合成新的具有特殊功能的吡啶酰胺类配合物,研究其结构与性能的关系,拓宽它们在不同领域的应用,将是今后工作的重点。

参考文献:

- [1] Beer P D, Gale P A. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**,**40**(3): 486-516
- [2] Valiyaveetil S, Engbersen J F J, Verboom W, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1993**,**32**(6):900-901
- [3] Raposo C, Perez N, Almaraz M, et al. *Tetrahedron Lett.*, **1995**,**36**:3255-3258
- [4] Sigel H, Martin R B. *Chem. Rev.*, **1982**,**82**:385-426
- [5] Mandal S K, Que L J. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**(24):5424-5425
- [6] Barnes D J, Chapman R L, Vagg R S, et al. *J. Chem. Eng. Data*, **1978**,**23**:349-350
- [7] Lin J H, Che C M, Lai T F, et al. *Chem. Commun.*, **1991**: 468-470
- [8] Belda O, Kaiser N F, Bremberg U, et al. *J. Org. Chem.*, **2000**,**65**:5868-5870
- [9] Belda O, Moberg C. *Synthesis*, **2002**:1601-1606
- [10] Nonoyama M, Yamasaki K. *Inorg. Chim. Acta*, **1969**,**3**:585-590
- [11] Qin Z Q, Jennings M C, Puddephatt R J. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**:6220-6228
- [12] Bondy C R, Gale P A, Loeb S. *J. Chem. Commun.*, **2001**: 729-730
- [13] Bondy C R, Gale P A, Loeb S J. *Journal of Supramolecular Chemistry*, **2002**,**2**:93-96
- [14] Brown S J, Tao X L, Stephan D W, et al. *Inorg. Chem.*, **1986**, **25**:3377-3384
- [15] Tao X L, Stephan D W, Mascharak P K. *Inorg. Chem.*, **1987**, **26**:754-759
- [16] Brown S J, Tao X L, Wark T A, et al. *Inorg. Chem.*, **1988**, **27**:1581-1587
- [17] Manessi A, Papaefstathiou G S, Raptopoulou C P, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2004**,**98**(12):2052-2062
- [18] Ray M, Mukherjee R, Richardson J F, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**:965-969
- [19] Zhang J Y, Liu Q, Duan C Y, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**:591-597
- [20] YANG Ting(杨 婷), ZHANG Jun-Yong(张俊勇), TU Chao (涂 超), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(1):45-48
- [21] Qi J Y, Ma H X, Li X J, et al. *Chem. Commun.*, **2003**:1294-1295
- [22] QI Jian-Ying(戚建英), MA Hong-Xia(马红霞), YANG Qi-Yun(杨启云), et al. *Chem. Res & Appl. (Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **1999**,**11**(5):537-538
- [23] Dutta S, Bhattacharya P K, Tiekink E R T. *Polyhedron*, **2001**, **20**:2027-2032
- [24] Das A, Peng S M, Leeb G H, et al. *New. J. Chem.*, **2004**,**28**: 712-717
- [25] Ramazani A, Morsali A. *Z. Kristallogr. NCS*, **2003**,**218**:237-238
- [26] Morsali A, Ramazani A, Mahzoub A R. *J. Coord. Chem.*, **2003**,**56**(18):1555-1562
- [27] Jacob W, Mukherjee R. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**,**359**:4565-4573
- [28] Qi J Y, Li Y M, Zhou Z Y, et al. *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, **347**:45-49
- [29] Yang Q Y, Qi J Y, Chan G, et al. *Acta Cryst.*, **2003**,**E59**: m982-m984
- [30] Soulti K D, Troganis A, Papaioannou A, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**,**37**:6785-6794
- [31] He X Q, Lin Q Y, Hu R D, et al. *Spectrochimica Acta, Part A*, **2007**,**68**:184-190
- [32] Tyler L A, Noveron J C, Olmstead M M, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**:357-362
- [33] Tyler L A, Noveron J C, Olmstead M M, et al. *Inorg. Chem.*, **1999**,**38**:616-617
- [34] Noveron J C, Olmstead M M, Mascharak P K. *Inorg. Chem.*, **1998**,**37**:1138-1139
- [35] Harrop T C, Mascharak P K. *Acc. Chem. Res.*, **2004**,**37**:253-260
- [36] Wang D R, Behrens A, Farahbakhsh M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2003**,**9**(8):1805-1813

- [37]Behrens A, Rehder D. *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**,**9**:708-711
- [38]Patra A K, Ray M, Mukherjee R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**:2461-2466
- [39]Kabanos T A, Keramidis A D, Papaioannou A, et al. *Inorg. Chem.*, **1994**,**33**:845-846
- [40]Qi J Y, Qiu L Q, Lam K H, et al. *Chem. Commun.*, **2003**:1058-1059
- [41]Hondrellis V, Kabanos T, Perlepes S P, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1987**,**136**(1):1-10
- [42]Manessi-Zoupa E, Perlepes S P, Hondrellis V, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **1994**,**55**(3):217-233
- [43]Shi C Y, Ge C H, Song X M, et al. *Acta Cryst.*, **2007**,**E63**:m2104-m2105
- [44]Ge C H, Zhang X D, Guan W, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2005**,**16**(9):1255-1258
- [45]Ge C H, Kou H Z, Ni Z H, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, **359**:541-547
- [46]Shi C Y, Ge C H, Gao E J, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**,**11**:703-706
- [47]Ge C H, Zhang X D, Guan W, et al. *J. Chem. Cryst.*, **2006**, **36**(8):459-464
- [48]Ge C H, Zhang X D, Guan W, et al. *Chin. J. Chem.*, **2005**, **23**:1001-1006
- [49]Chen M S, Bai Z S, Su Z, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**,**12**:530-533
- [50]Moberg C, Adolfsson H, Wärnmark K. *Acta Chem. Scand.*, **1996**,**50**:195-202
- [51]Fonseca M H, König B. *Adv. Synth. Catal.*, **2003**,**345**:1173-1185
- [52]Belda O, Moberg C. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**,**249**:727-740
- [53]Barbour L J, Orr G W, Atwood J L. *Nature*, **1998**,**393**:671-673
- [54]Bushan S, Plater M J, Foreman M R St J, et al. *J. Chem. Cryst.*, **2002**,**32**:5-10
- [55]Uemura K, Kitagawa S, Fukui K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:3817-3828
- [56]Kumar D K, Das A, Dastidar P. *J. Mol. Struct.*, **2006**,**796**:139-145
- [57]Kumar D K, Das A, Dastidar P. *CrystEngComm*, **2007**,**9**:895-901
- [58]Kumar D K, Das A, Dastidar P. *CrystEngComm*, **2007**,**9**:548-555
- [59]Kumar D K, Das A, Dastidar P. *New J. Chem.*, **2006**,**30**:1267-1275
- [60]Kumar D K, Das A, Dastidar P. *CrystEngComm*, **2006**,**8**:805-814
- [61]Kumar D K, Das A, Dastidar P. *Cryst. Growth & Design*, **2007**,**7**:205-207
- [62]Muthu S, Yip J H K, Vittal J J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**:3577-3584
- [63]Sarkar M, Biradha K. *Chem. Commun.*, **2005**:2229-2231
- [64]Sarkar M, Biradha K. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**:531-534
- [65]Ge C H, Zhang X D, Zhang P, et al. *Polyhedron*, **2003**,**22**:3493-3497
- [66]Ge C H, Zhang X D, Guo F, et al. *Chin. J. Chem.*, **2003**,**21**:581-584
- [67]Ge C H, Zhang X D, Guan W, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2004**,**15**(2):183-186
- [68]Sarkar M, Biradha K. *Crystal Growth & Design*, **2007**,**7**:1318-1331
- [69]Muthu S, Yip J H K, Vittal J J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**:4561-4568
- [70]Burchell T J, Eisler D J, Puddephatt R J. *Chem. Commun.*, **2004**:944-945
- [71]Burchell T J, Eisler D J, Puddephatt R J. *Crystal Growth & Design*, **2006**,**6**(4):974-982
- [72]Burchell T J, Eisler D J, Puddephatt R J. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**:5550-5557
- [73]Pansanel J, Jouaiti A, Ferlay S, et al. *New J. Chem.*, **2006**, **30**:71-76
- [74]Niu Y Y, Song Y L, Wu J, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**,**7**:471-474
- [75]Luo F, Zheng J M, Batten S R. *Chem. Commun.*, **2007**:3744-3746
- [76]Weilandt T, Troff R W, Saxell H, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:7588-7598
- [77]Shin Y W, Kim T H, Lee K Y, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**,**7**:374-377
- [78]Anthony S P, Basavaiah K, Radhakrishnan T P. *Crystal Growth & Design*, **2005**,**5**(5):1663-1666
- [79]Anthony S P. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**,**11**:791-794
- [80]Chen S C, He M Y, Yan K, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**,**10**:451-454
- [81]Chen Q, Chen S C, Xiao B, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**,**11**:1371-1374
- [82]Mohamadou A, Gérard C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**:3320-3328
- [83]Beckmann U, Bill E, Weyhermüller T, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:1045-1056
- [84]Hasegawa S, Horike S, Matsuda R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:2607-2614