

基于金属冠醚型配合物的研究进展

朱镇东¹, 丁欣宇^{1,2*}

¹南通大学化学化工学院, 江苏 南通

²南通智能与新能源材料重点实验室, 江苏 南通

Email: 727829902@qq.com, *ding.xyu@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年7月16日; 录用日期: 2021年7月30日; 发布日期: 2021年8月11日

摘要

配合物在磁、电、光等多领域、多方面都已经有了丰富的应用, 而作为配合物一员的金属冠醚, 它的研究也引起了许多研究者的密切关注。金属冠醚由于其特殊的结构: 电子由配体向金属的转移和对客体基团的识别能力, 表现出各种独特的化学性质, 包括: 磁性、抗菌性、光学性质、分子识别以及阳离子或阴离子指示剂, 因此它在磁性材料、药物化学、传感器、催化剂等方面有着广阔的前景。本文首先介绍了金属冠醚的结构类型及合成方法, 并且根据不同类型的金属离子, 将金属冠醚分为4种类型(过渡金属冠醚, 稀土金属冠醚, 稀土-过渡金属冠醚, 及其他金属冠醚), 重点综述了其结构及应用, 探讨金属冠醚型配合物在当前的应用及在未来的发展前景。

关键词

金属冠醚, 合成, 结构, 应用

Research Progress of Metallacrown-Based Complexes

Zhendong Zhu¹, Xinyu Ding^{1,2*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

²Nantong Key Laboratory of Intelligent and New Energy Materials, Nantong Jiangsu

Email: 727829902@qq.com, *ding.xyu@ntu.edu.cn

Received: Jul. 16th, 2021; accepted: Jul. 30th, 2021; published: Aug. 11th, 2021

Abstract

Coordination polymers have been widely used in many fields, such as magnetism, electricity and

*通讯作者。

文章引用: 朱镇东, 丁欣宇. 基于金属冠醚型配合物的研究进展[J]. 物理化学进展, 2021, 10(3): 62-76.

DOI: 10.12677/japc.2021.103007

fluorescence. As a member of the complexes, the study of metallacrowns has also attracted much attention. Due to the special structure of transfer electrons from ligand to metal and recognize guest groups, metallacrowns exhibit various unique chemical properties including: magnetic, antibacterial, optical properties, molecular recognition, and cationic or anionic indicators, which possess broad prospects in the field of magnetic materials, pharmaceutical chemistry, sensors, catalysts, etc. In this paper, the structure types and synthesis methods of metallacrowns are introduced firstly, and the metallacrowns are divided into four types (transition metallacrowns, lanthanide metallacrowns, lanthanide-transition metallacrowns, and other metallacrowns) according to different types of metal ions. And then, the structure and application of metallacrowns are reviewed, and finally, the current application and development prospect of metallacrowns are discussed.

Keywords

Metallacrown, Synthesis, Structure, Application

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

金属冠醚是一种由金属离子和有机配体组成的具有特殊结构的环状超分子化合物[1]-[6]。在结构上,与传统的冠醚化合物一样具有重复单元,但又与常见的有机冠醚存在着不同,金属离子和配体形成的环中的金属离子能与含 N、O、S 等的给电子官能团相互作用,使金属冠醚表现出特殊的性质[1]-[6]。20 世纪 80 年代 Pecoraco 合成出第一个金属冠醚,随后,1996 年 Gibney 团队研究发现金属冠醚能与阴阳离子产生作用。2001 年以后稀土金属冠醚相继被合成;此外,Smith 等利用单金属冠醚与 PdCl₂ 反应生成双金属冠醚[1]。金属冠醚存在着电子由配体向金属的转移和对客体基团的识别能力,这使其有各种独特的化学性质,包括:磁性、抗菌性、光学性质、分子识别以及阳离子或阴离子指示剂,因此它在磁性材料、药物化学、传感器、催化剂等方面有着广阔的前景。

近年来,金属冠醚型配合物的研究是配位化学研究的热点之一。本论文查阅文献并进行整理。本文根据不同类型的金属离子,将金属冠醚型配合物分为四种类型:过渡金属冠醚、稀土金属冠醚、稀土-过渡金属冠醚、及其他金属冠醚),重点综述了其结构及应用,探讨金属冠醚型配合物在未来的发展前景。

1.1. 金属冠醚的结构类型

1.1.1. $-[M-N-O]_n-$ 型金属冠醚

重复单元为 $-[M-N-O]_n-$ 的金属冠醚是最早出现的金属冠醚,该类金属冠醚的配体主要是羟肟酸类和肟类[1]。常见的羟肟酸配体为水杨羟肟酸和吡啶羟肟酸。羟肟酸含有具有孤对电子对的 N、O 原子,具有较强的配位能力,能作为供电子化合物与过渡金属或者稀土金属离子形成稳定的金属冠醚。羟肟酸配体脱去氢离子与金属离子以一定比例在合适的有机溶剂中自组装螯合成冠醚结构。由于羟肟酸为配体时一般螯合成五元环或六元环,所以羟肟酸金属冠醚能通过氢键、 $\pi-\pi$ 堆积等相互作用构筑出各种空间结构的超分子配位聚合物。羟肟酸类金属冠醚的常见结构类型有 9-MC-3 型、12-MC-4 型、15-MC-5 型。近年来,制备以新型羟肟酸为配体的金属冠醚并研究其应用已成为研究的热点之一。氨基酸羟肟酸、吡嗪羟肟酸相继被用于制备金属冠醚。2018 年张佳[7]以各种氨基酸羟肟酸为配体制得[15-MC-5]金属冠醚,制得的金属冠醚可使 BSA 发生内源性静态猝灭且具有中等抗肿瘤活性,对其他细胞表现出弱活性,且丁氨酸羟

脞酸制得的[12-MC-4]金属冠醚为夹心结构并表现出单分子磁体行为。

脞类金属冠醚方面, 脞脞配体是配位化学、晶体工程学等领域研究的热点。脞脞含有极易配位的含未成键孤对电子对的原子: 氮原子和氧原子且在结构上具有一定的柔性, 可与金属离子形成不同核数的稳定的螯合物, 所以经常被作为配体构成金属冠醚。常见的脞金属冠醚有 9-MC-3 型、12-MC-4 型。2016 年李华君团队[8]以邻香草脞脞、水杨脞脞等脞脞为配体合成金属冠醚, 其合成的金属冠醚具有反铁磁性耦合作用。2018 年杨伟团队[6]以 3,5-二叔丁基水杨脞脞为配体制得单核或者多核的 Ln[18-MC-6]金属冠醚, 通过对其磁性的研究发现, 部分合成的金属冠醚表现出单分子磁体行为, 其中金属离子之间呈反铁磁耦合作用。

1.1.2. $-[M-N-N]_n$ -型金属冠醚

随着金属冠醚的发展, 其他类型金属冠醚相继被制出, 就像冠醚中 O 原子能被其他杂原子取代一样, 金属冠醚中 O 原子可被 N 取代形成以 $-[M-N-N]_n$ - 为重复单元的氮杂金属冠醚。常用制备氮杂金属冠醚的配体是 N-酰基-酰脞。酰脞类化合物拥有特殊的结构: 它拥有多个能提供电子的原子作为配位原子; 有着能使环境与生活环境相似的氮、硫和氧等供电子原子; 最后分子中存在大环共轭结构。酰脞类配体的酚羟基和两个羰基氧能形成稳定的高价金属离子, 此外还有五个可成为潜在的桥联配体, 能参与配位的原子。酰脞类配体能与金属螯合出两个五元环和一个六元环, 相互连接形成环状结构, 与脞脞酸形成环内中心含金属离子的金属冠醚不同, 酰脞类合成的氮杂金属冠醚一般是空心的大环结构。常见的酰脞类金属冠醚型有 18-MC-6 型、24-MC-8 型、30-MC-10 型。

2010 年舒天品等[8]以 N-取代水杨双酰脞为配体采用溶液法合成出 Mn(II)的[30-MC-10]金属冠醚, 该金属冠醚呈扁的椭圆环, 研究发现金属冠醚具有明显的反铁磁性。2012 年王彦荣[9]用 N-(α -呋喃甲酰基)-5-溴水杨酰脞, N-(α -呋喃甲酰基)-5-氯水杨酰脞为配体通过自组装反应合成出两种 Mn 的[30-MC-10]金属冠醚, 晶体都为棕黑色, 三斜晶系, 空间群 $P-1$ 。2012 年李世栋等[10]用 N-水杨酰基-二茂丁酰脞与镍盐制出 18-MC-6 金属冠醚。2012 年马建华等[11]以不同的 N-取代萘甲酰脞为配体并用其制成氮杂金属冠醚。

1.1.3. 其他重复单元金属冠醚

随着研究的不断深入, 除了上述常见的金属冠醚, 又发现了有着其他不同的重复单元的金属冠醚如扩展金属冠醚, 扩展氮杂金属冠醚, 金属杯芳烃。除此以外, 通过一个配位原子桥联金属原子形成 $[M-X]$ 重复单元的环状配合物也是金属冠醚的一类[12]。

1.2. 金属冠醚的合成方法

金属冠醚是自组装形成的, 其单晶可以通过溶液法、扩散法、水(溶剂)热法。几种方法各有优劣, 相互互补, 大多数金属冠醚一般通过金属盐在甲醇、乙醇、DMF 等有机溶剂与配体进行自组装反应制得。

1.2.1. 溶液挥发法

所有单晶制备方法中, 溶液挥发法是制得晶体最常用的方法, 大多数晶体都可以通过此方法制得。挥发法一般用的极性分子溶剂如甲醇、乙醇、乙酸乙酯等, 溶液挥发法一般是将配合物的饱和溶液随时间自然挥发, 从而使化合物晶体析出。一般溶液挥发法适用于对于某溶剂有着较好的溶解度的配合物。实验步骤一般为: 先将配体直接溶于溶剂中, 然后按一定的比例将固态的金属盐直接加入已溶有配体的溶剂中, 加以搅拌, 静置, 过滤, 随后等其自然挥发制得晶体。但晶体极易形成时还可直接加热其饱和溶液使水蒸发使晶体析出此方法操作简单, 成本较低, 条件容易控制。缺点是存在配合物可能很难找到

合适溶剂的情况。

1.2.2. 水(溶剂)热法

水热法一般适用于常温常压下难溶而在高温高压下有高溶解度的配合物晶体的合成。水热法中, 水具有充当反应物的作用, 它既以溶剂的形式存在又作为介质起到传递压力的作用。有时水热法还会加入其它一些溶剂形成混合溶剂以增加溶解度。水热法能极大的增强金属离子与配体相互配位的能力, 易得到单组分微小晶体。水热反应法有很多优点: 首先, 因为在高温高压下制得, 所以反应时间相较于溶液挥发法要大大地缩短, 其次, 用此方法制得的晶体拥有晶面, 热应力较小, 内部缺陷小, 分散性好, 相对可控制条件; 最后, 水热法可以得到拥有较复杂结构的晶体。其缺点是反应是在密闭体系内进行, 不便于直观地观察生长过程, 因此无法深入了解水热反应的机理; 由于需要在高温高压下进行, 设备要求, 技术要求相对较高; 需要加热, 成本相对较高。

1.2.3. 扩散法

当配体与金属离子自组装速度太快, 则不易得到好的晶体, 此时可以采用界面扩散法降低金属离子和配体的接触面来降低反应速率。扩散法将配体和金属盐分别溶于两种不同的溶剂中, 将两种溶液放在 U 型管中并用缓冲溶剂相隔, 使其慢慢结晶。此外还可以将配体、金属盐分别溶于两种不相同的有机溶剂中如四氢呋喃和乙醚的混合液与甲醇, 将溶有金属盐的溶液逐滴加入配体溶液中, 室温下反应一段时间, 过滤使滤液自然挥发一段时间, 从而制得晶体。该合成方法操作简单, 可以直观地观察实验现象, 便于在反应过程中随时进行调控。但是不足的是反应速度较慢, 溶剂选择需要特别注意。

2. 金属冠醚型配合物的分类

自 20 世纪金属冠醚首次被报道, 金属冠醚型配合物开始蓬勃发展。按金属冠醚配合物的组装单元将配合物分为过渡金属冠醚型、稀土金属冠醚型、稀土 - 过渡金属冠醚型等。

2.1. 过渡金属冠醚

过渡金属冠醚是最常见且发展时间最长的金属冠醚。自过渡金属冠醚的出现, 过渡金属冠醚配合物自然而然进入了研究者的视线。

2003 年 Catherine D.S 团队^[13]用二(2-吡啶基)酮肟、 NaN_3 为配体采用溶液挥发法制备出具有高度对称性的 Mn_{26} 配合物(图 1(a))。配合物结构类似于一种三维金属冠醚, 其核心由结构为面盖八面体(图 1(b))。由于配合物的高核性和 Mn 离子之间的磁性交换使其表现出显著的单分子磁体行为。

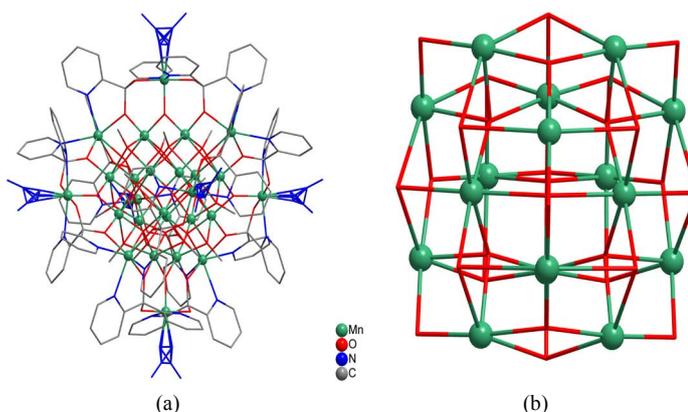


Figure 1. The crystal structure of Mn_{26} complex (a) and its core (b)
图 1. Mn_{26} 配合物的晶体结构(a)及其核心(b)

2014年, P. Happ 团队[14]以水杨羟肟酸为配体采用金属冠醚异金属互补法首次制备出中心对称的三维异核 12-MC-4 过渡金属冠醚 Cu(II) [12-MCFe(III)-4] (图 2)。通过有目的的将客体铜离子位于 [12-MCFe(III)-4] 的核心, 使其避免常规的自旋相互抵消, 从而使整个配合物处于高自旋基态。该配合物虽无慢磁弛豫现象, 但研究者认为[12-MC-4]的多样性使制备出特定的具有高磁性特性的金属冠醚充满可能。2016年 P. Happ 团队[15]同时研究 {CuFe₄} 和 {CuCu₄} , 通过 X-射线磁性圆二色性研究发现铜与铁的磁距比在 15~90 K 时是不受温度影响的, 铜距与铁距呈反平行性, 外场和温度很容易激发自旋态, 不同的分子距会使单分子磁体的应用有所不同。研究者预测与较强的自旋轨道耦合可能是很好的增加磁各向异性和增加慢磁弛豫时间的方法。

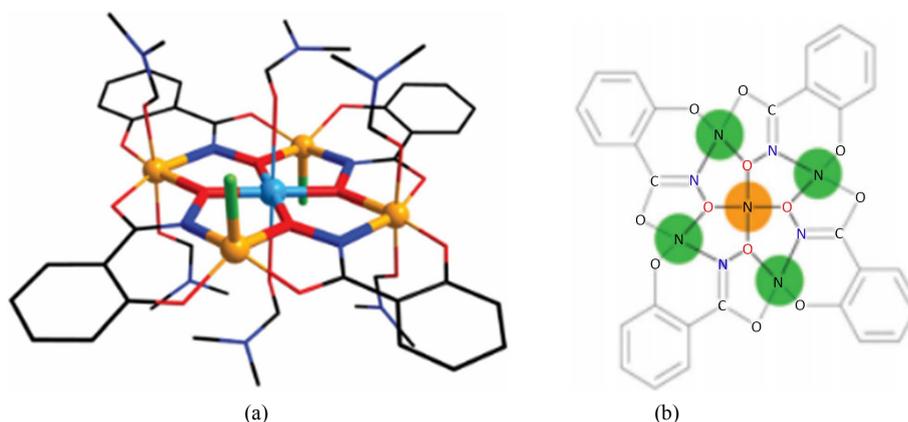


Figure 2. Three-dimensional heteronuclear CuFe₄ metallacrown
图 2. 三维异核过渡金属冠醚 CuFe₄

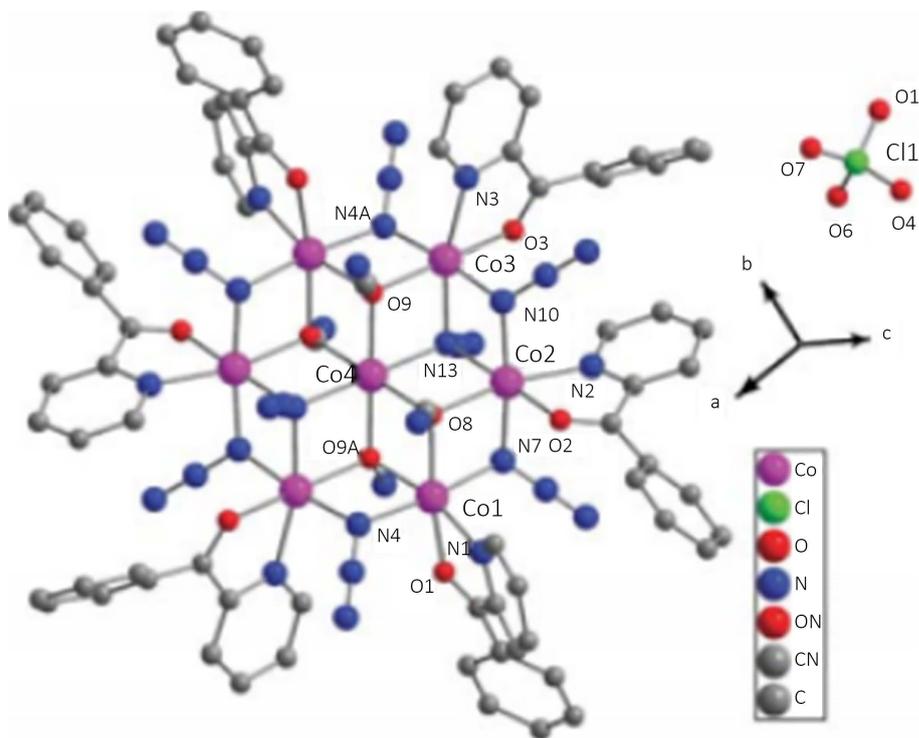


Figure 3. Hepta-core Co(II) cluster
图 3. 七核 Co(II)金属簇

2006年 Yuan-Zhu Zhang 团队[16]以 NaN_3 、2-苄基吡啶(bzp)为配体与 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 自组装形成圆盘状七核 $\text{Co}(\text{II})$ -叠氮基簇(图3)。该配合物相较于其他传统 $\text{Co}(\text{II})$ 金属簇拥有更大的自旋基态,且在6 K温度下,处于静态零和非零场时会出现大基态和慢弛豫现象,这表明配合物趋向于表现出单分子磁体行为。

2000年 Bodwin, J. J [17]以 *S*- β -苯丙氨酸羟肟酸为配体与 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_4$ 反应制得铜的[12-MC-4]金属冠醚,然后由金属冠醚形成二维手性固体。金属冠醚的羰基氧与 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子配位形成一维链(图4)。

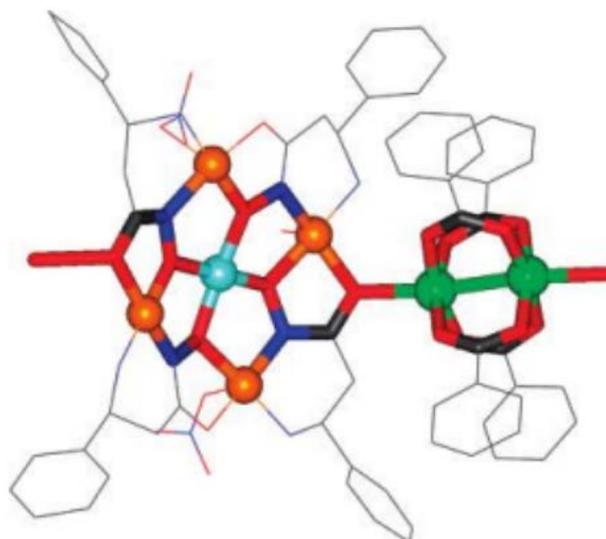


Figure 4. The one-dimensional chain formed by [12-MC_{Cu(II)}-4] metallacrown and PD Cu(II)

图 4. [12-MC_{Cu(II)}-4]金属冠醚与 PD Cu(II)形成的一维链

2005年 M. Murugesu 等[18]以三乙醇胺为配体与 Mn 盐螯合形成三种新型混合价锰团簇。其中配合物 $[\text{Mn}_{16}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{teaH})_{12}] \cdot 16\text{MeCN}$ 为形似马鞍的交替二价和三价 Mn 的 Mn_{16} 环(图5),且该配合物能够表现出单分子磁体行为,是到目前为止仅有单链轮的单分子磁体之一。

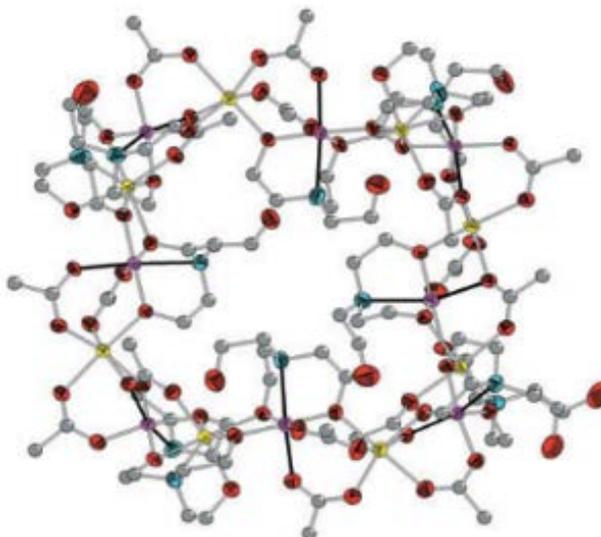


Figure 5. ORTEP representation of $[\text{Mn}_{16}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{teaH})_{12}] \cdot 16\text{MeCN}$

图 5. $[\text{Mn}_{16}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{teaH})_{12}] \cdot 16\text{MeCN}$ 的 ORTEP 表示

2.2. 稀土金属冠醚

由于稀土金属离子具有特殊的电子轨道和独特的成键方式, 使其具有单离子磁各向异性。这使稀土金属冠醚在磁性材料、自旋电子学、量子计算机的领域拥有广泛的应用前景。

2016年 HaiQuanTian 团队[19]以单、双吡嗪酰肼为配体在有机磷酸的条件下形成六元环配合物, 配合物由3个双核的 $[\text{Dy}_2(\text{spch})]^{4+}$ (图6)首尾连接形成, 晶体呈淡黄色, 为单斜晶系, Dy 存在三种配位环境, 分别为畸变十二面体、畸变双盖三棱柱体、畸变单盖四方反棱柱体。合成的配合物能表现出单分子磁体行为。

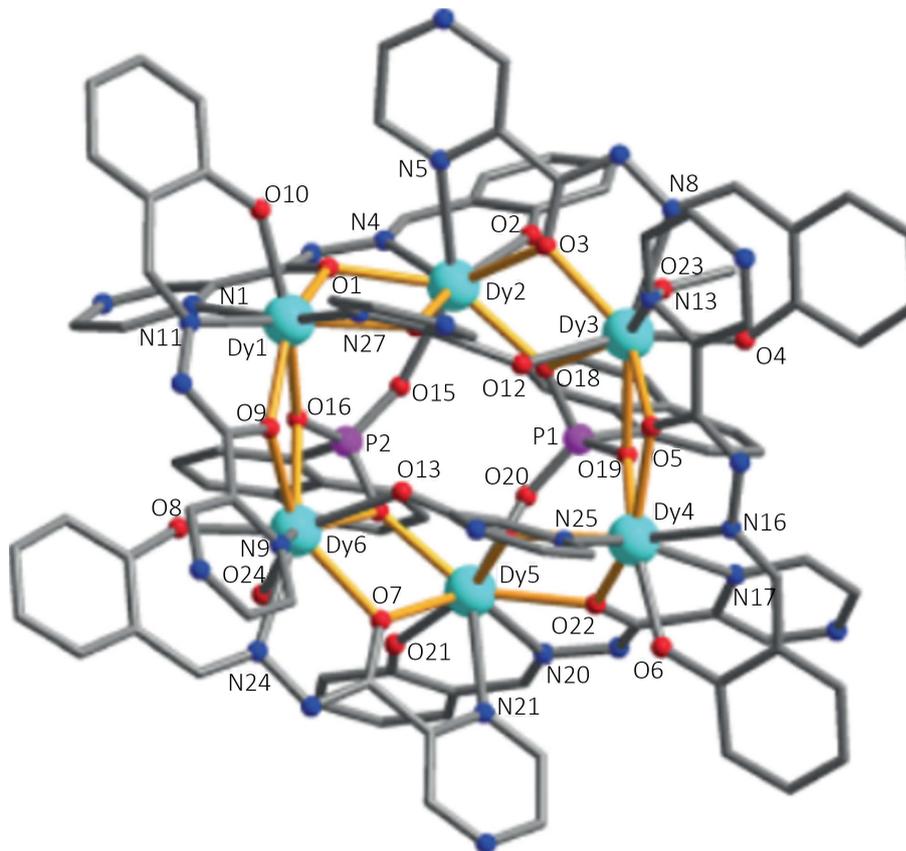


Figure 6. The complex with six-membered ring
图6. 六元环配合物

2015年 Sourav Das 团队[20]以席夫碱为配体与稀土盐、戊酸和乙二胺反应制得六种无核 $\{\text{Ln}_{10}\}$ 分子轮或五核 $\{\text{Ln}_5\}$ 环。其中 $\{\text{Dy}_{10}\}$ (图7)由10个配体累积配位组装而成, 且不含其他常用于形成稀土配合物的桥联配体, 配合物表现出单分子磁体行为: 在0.4 T 直流场下 $U_{\text{eff}} = 16.12(8) \text{ K}$, $\tau_0 = 3.3 \times 10^{-5} \text{ s}$ 。

2015年 Haiquan Tian 等[21]以双吡嗪酰肼为配体与 $\text{Dy}(\text{OAc})_3$ 通过溶剂热法反应制得环状六核簇(图8(a)), 其中两种 Dy 离子为畸变的四方反棱柱结构, 一种 Dy 离子为扭曲的三盖棱柱结构。再用1-萘膦酸盐反应生成环状八核簇, 环状八核簇(图8(b))在温度12 K 下表现出单分子磁体特征。

2017年 Sourav Biswas 等[22]以芳基胍基席夫碱、吡啶酰肼衍生物为配体与稀土盐反应制出四种稀土配合物, 其中稀土离子是九配位的扭曲的单层正方反棱镜结构, 配合物是已知的拓扑构型(图9), 能表现出慢磁弛豫性质。

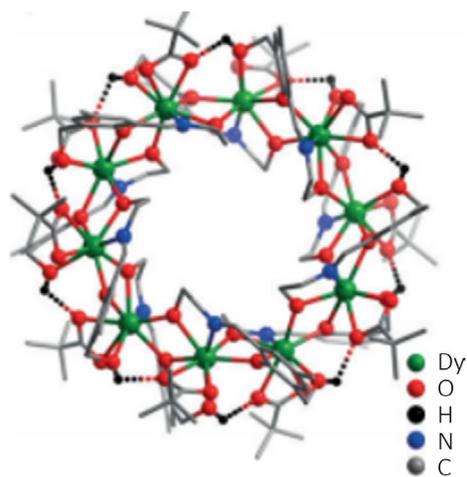


Figure 7. Molecular wheel of $\{Dy_{10}\}$
图 7. $\{Dy_{10}\}$ 分子轮

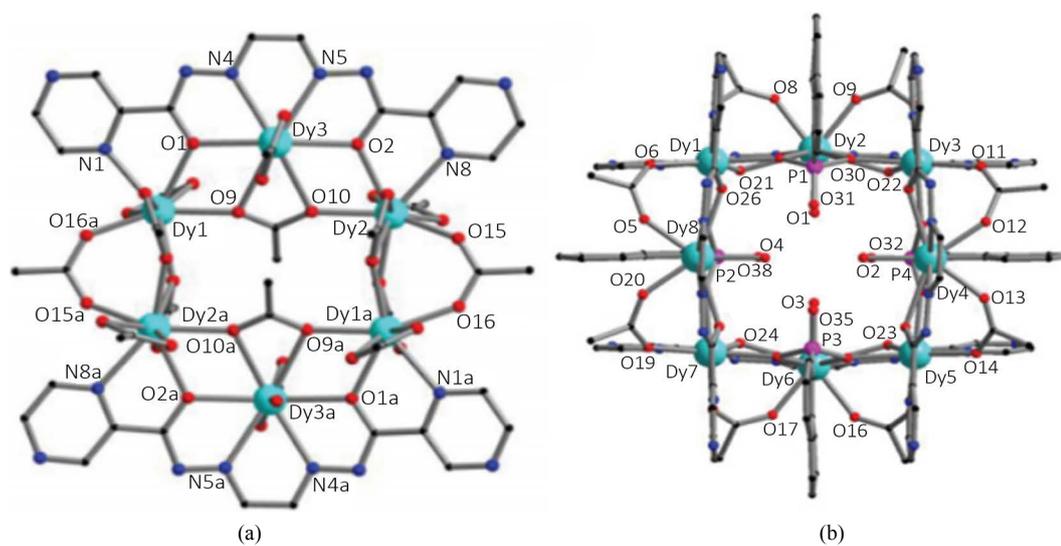


Figure 8. (a) six-core ring-shaped cluster; (b) eight-core ring-shaped cluster
图 8. (a) Dy 的环状六核簇; (b) Dy 的环状八核簇

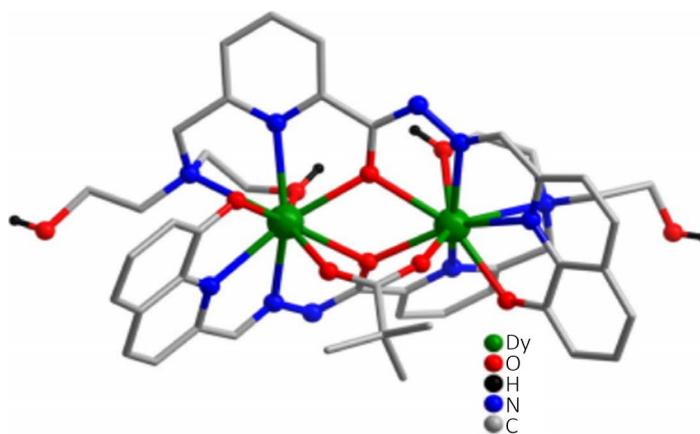


Figure 9. The crystal structure of $\{Dy_2\}$ complex
图 9. $\{Dy_2\}$ 配合物晶体结构

2.3. 过渡 - 稀土金属冠醚

由于稀土金属离子拥有量子隧穿效应等缺点。研究人员试图通过稀土金属离子和过渡金属离子进行桥联来打破这些缺陷,从而出现各种各样的稀土 - 过渡金属冠醚。过渡 - 稀土金属冠醚大多数为 12-MC-4 型。

2019 年张宏刚团队[23]以吡嗪羟肟酸为配体用三氟甲烷磺酸铜和三氟甲烷磺酸稀土盐合成出 Gd-Cu 金属冠醚(图 10(a)), 金属冠醚属于正交晶系, 冠醚中心封装一个 Gd 离子, 并且通过吡嗪羟肟酸的桥联作用, 制备出了一维链状或二维网状结构, 克服了吡嗪羟肟酸合成的[15-MC-5]在无其他桥联配体的条件下形成多维配合物的难题。具有二维网状结构 $\{Gd[15-MCCu(II)-5]\}_n$ (图 10(b))的表现出明显的单分子磁体行为。

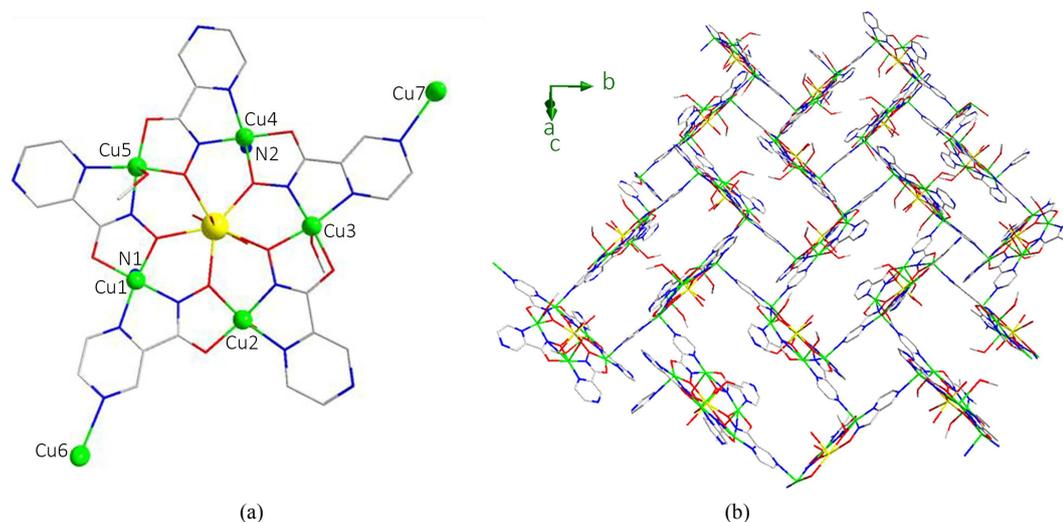


Figure 10. Crystal structure (a) and the two-dimensional network structure (b) of $\{GdCu_4\}$
图 10. $\{GdCu_4\}$ 的晶体结构(a)及其二维网状结构(b)

2019 年童明良团队[12]以喹啉羟肟酸和水杨醛衍生物为配体制备出 3d-4f 金属冠醚配合物 $Eu[15-MCCu(II)-5]$ (图 11), 稀土离子的配位构型几近于完美正五角双锥, Cu(II)离子的配位构型为四方锥型。配合物在外场下表现出慢弛豫现象, 而 Eu 离子的降低了弛豫时间。同时以异酞酸、4,4'-醚氧二苯甲酸、对苯二甲酸和 4,4'-二苯甲酸为桥联配体制备出两类具有不同构型的 $\{DyMn_4\}_n$ 配合物(图 12)。

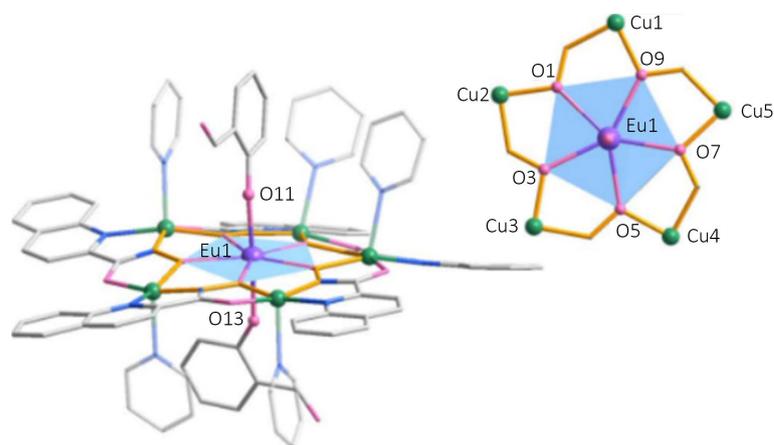


Figure 11. Structure diagram of $\{EuCu_5\}$ metallacrown
图 11. 金属冠醚 $\{EuCu_5\}$ 的结构图

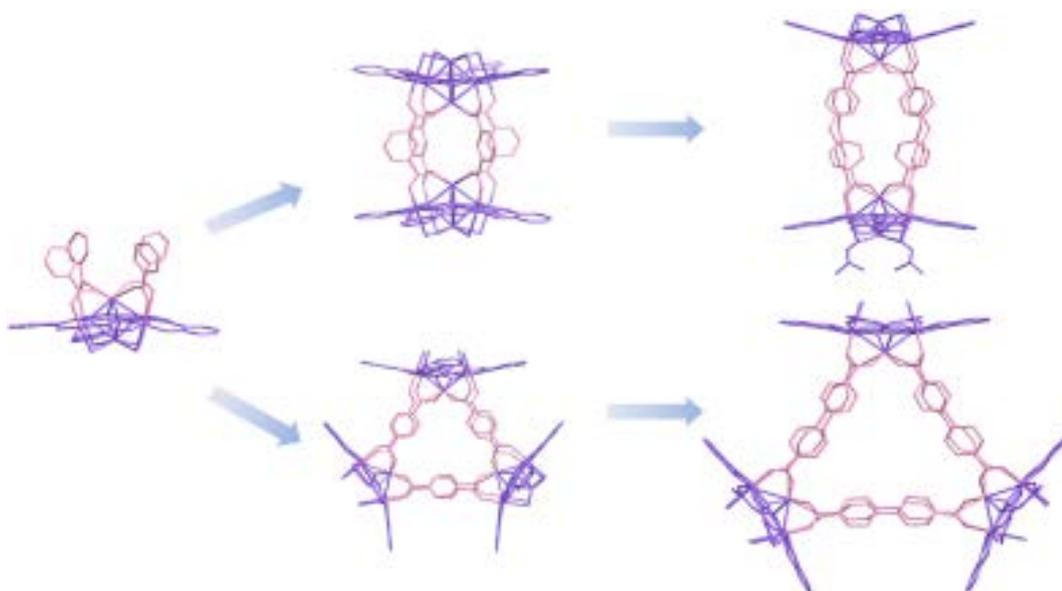


Figure 12. Dimer and trimer of $\{\text{DyMn}_4\}$

图 12. $\{\text{DyMn}_4\}$ 的二聚物、三聚物

2016年 Quan-Wen Li 等[24]以喹啉羟肟酸为配体与 Cd(II)离子反应得到[15-MC-6]金属冠醚, 在三丁基氧的条件下与铈盐、钕盐反应得到两种轻稀土配合物, 配合物近似于完美的六角双锥体(图 13), 是一种具有 D_{6h} 对称性的单离子磁体。

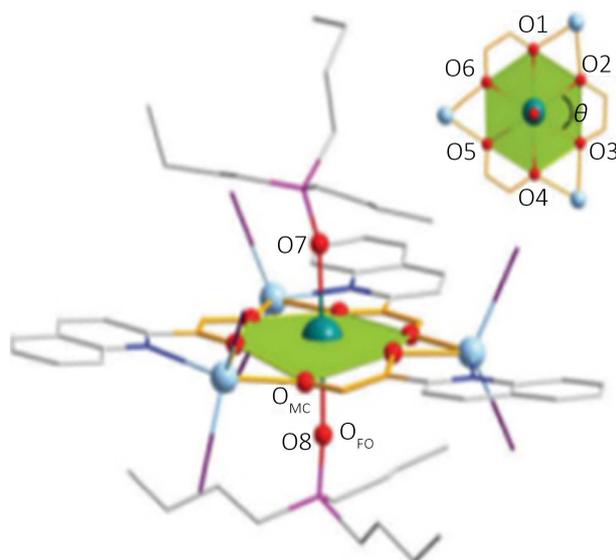


Figure 13. The structure of the $\{\text{LnCd}_3\}$ core

图 13. $\{\text{LnCd}_3\}$ 核的结构

2.4. 其他金属冠醚

除上述金属冠醚还存在着碱金属合成的金属冠醚。这类金属冠醚的研究相对较少。

2000年 Andrews, P. C [25]以 2,2',6,6'-四甲基吡啶为配体合成 K、Mg 的[24-MC-12]金属冠醚(图 14), 其中阴离子被选择性的单质子化。

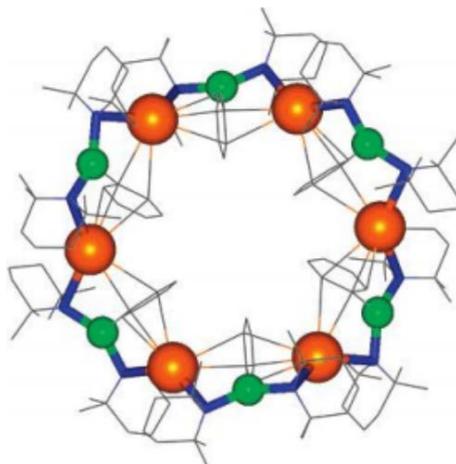


Figure 14. [24-MC-12] metallacrown of K and Mg
图 14. K、Mg 的[24-MC-12]金属冠醚

1999年 D. R. Armstrong 等[26]以 2,2',6,6'-四甲基吡啶为配体形成 Na、Mg 的[12-MC-6]金属冠醚(图 15)。

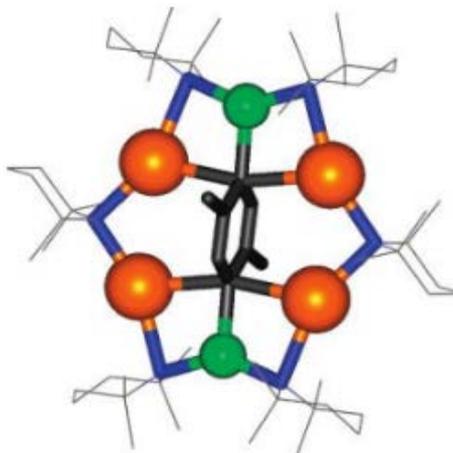


Figure 15. [12-MC-6] metallacrown of Na and Mg
图 15. Na、Mg 的[12-MC-6]金属冠醚

3. 金属冠醚型配合物的应用

在金属冠醚中, 金属离子之间电子的相互传递以及桥联配体之间的相互作用和影响, 使金属冠醚呈现出众多不同于有机冠醚的性质, 这些性质使其在生物医药、化学催化、磁体材料、光学应用等领域有着广阔的前景。

3.1. 生物医药

据研究表明许多金属离子被证明有抑制微生物生长的作用。中医药认为: 中药活性成分多是有机分子和金属离子协同作用的结果, 活性成分可能为有机分子与微量元素的配合物。纯有机成分的抗菌药物往往没有与金属配位的有机物的活性高。一些有机分子如水杨羟肟酸对细菌、病菌、体外癌细胞有微弱的抑制作用, 当与金属形成配合物后其生物活性能力有了显著增强, 这就意味着金属冠醚则比简单的配合物更能表现出抑菌能力。同样的, 可作为配体的酰肼类化合物具有抗癌、抗病毒、抗菌等生物活性, 而当这些配体螯合成的金属冠醚时, 其生物活性要优于配体, 酰肼类金属冠醚作为酶的抑制剂、抗菌剂

等有良好的效果。2012年金呈之[27]采用4-水杨氨基硫脲衍生物为配体制备出铁的金属冠醚晶体, 其中 $[\text{Fe}_6(\text{bst})_6(\text{DMF})_4(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot 4\text{MeOH}$ 晶体为单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, 该金属冠醚有明显的抗菌作用, 对橡胶炭疽病菌、大肠埃希氏杆菌有着明显的抑制作用 MIC 为 25 微克/毫升。2014 年李瑞玲团队[28]以 2-乙酰吡啶酮肟为配体与铜盐反应制得[9-MC-3]型金属冠醚, 金属冠醚为五配位的扭曲的四方锥构型。此外金属冠醚作为构筑单元通过 O 原子与 H 原子的配位形成二维网状、三维网状结构, 其中二维网状结构的金属冠醚配合物具有广谱的体外抗肿瘤作用。同时李瑞玲以 2-苯基吡啶酮肟为配体与 Cu 盐反应制得 Cu 的[9-MC-3]金属冠醚, 通过 C-H、N 原子配位制得错位的二层网状结构, 该配合物与 CT-DNA 具有较强的相互作用。2013 年王龙等[29]以 $\text{N,N}'$ -二(4-甲基水杨酰基)己二酰肼、 $\text{N,N}'$ -二(水杨酰基)己二酰肼为配体与 FeCl_3 制出两种 Fe 的[18-MC-6]金属冠醚。这些金属冠醚晶体都属三斜晶系, 空间群 $P-1$, 金属冠醚均表现出抗炎活性, 且部分金属冠醚的抗炎活性强于二氟尼柳。

3.2. 催化材料

在过去的十年里, 超分子相互作用在催化中的应用出现了很大的增长, 并且在映选择性催化领域的重要发展中贡献出了重要的力量, 而金属冠醚可作为超分子的构筑单元, 由于其稳定性和存在空的配位点可通过 π - π 堆积、配位键、主客体相互作用、氢键等方式通过自主装与桥联配体构筑形成多功能的超分子网络结构。金属冠醚催化主要有下列优势: 1) 金属冠醚能络合阳离子从而使碱金属或无机盐溶解于有机溶剂中, 甚至溶于非极性溶剂中; 2) 金属冠醚能活化络合离子的负离子, 使负离子成为溶剂化程度低的近似单独存在的阴离子; 3) 金属冠醚通常为固体, 容易塑形, 使其变成各种形状例如粉状、条状, 从而能适应各种需求。研究发现以 N-杂环卡宾为配体形成的金属冠醚可作为一种新型的催化剂。2014 年 FT.Song 团队[30]采用模板诱导法制备了一类铑的基于膦-磷酸聚醚配体的可调谐金属冠醚催化剂, 该催化剂对钾离子的映体选择性和催化活性有明显增强。2017 年郭玲玉等[31]用 4-硝基吡啶为配体制得[12-MCCu(I), pz-4]金属冠醚, 其中 $[\text{KICuI}_6(\text{pz})_6]$ 对亚硝酸的还原具有良好的电催化活性。2018 年徐恒团队[32]以 2-吡啶羟肟酸为配体与 Dy 盐和 Zn 盐制备出三明治型的金属配合物, 该配合物分为三层, 上、下层为 Zn 的 12-MC-4 金属冠醚, 中层为 Dy 的 24-MC-8 金属冠醚。该金属冠醚配合物可插入 DNA, 并且 3d-4f 金属冠醚对酮的加氧反应有较好的催化作用。2019 年 ChanghoYoo 团队[33]研究表明过渡金属冠醚是一种有效调控阳离子反应性的催化剂, 与金属冠醚催化剂二次配位的阳离子可以预先组织或激活衬底, 诱导局部电场, 调整结构构象, 甚至修饰过渡金属一次配位的键合。

3.3. 磁性材料

随着对信息储存材料越来越高的要求, 传统的无机磁性材料逐渐无法满足要求, 由单分子磁体构成的磁性材料由于具有独特的结构、磁性性质逐渐受到配位化学、物理学等领域的科学研究者越来越多的注意, 单分子磁体相关研究也成为诸多学科最为活跃的前沿领域, 同时也是分子基磁性材料的新型方向。单分子磁体是一类由单独分子构成的纳米级材料, 它在阻塞温度下能展现出磁体行为的, 单分子磁体具有固定的尺寸、显著各向异性、分子间相互作用小等特征。由金属冠醚单分子磁体构成的磁性材料同时还有其他优点: 1) 顺磁金属离子是天然的自旋载体; 2) 易控制维数; 3) 易控制金属离子之间的磁相互作用。一般, 含锰、铜、铁、钒、钴、镍等金属冠醚常用于形成单分子磁体。近年来, 稀土金属冠醚单分子磁体受到了极大的关注, 这是由于强自旋轨道耦合产生的稀土金属离子的强磁各向异性所致, 且稀土金属冠醚的设计和合成不仅可以提供具有建筑美和单分子磁体的行为, 也具有涡旋分布的单分子转轴的稀土金属离子磁偶极子, 这将在信息存储、量子计算中有潜在的应用。2020 年 Tian haiquan 团队[34]设计了三核、四核、六核的稀土金属冠醚, 许多金属冠醚表现出单分子磁体的行为。2020 年童明良团队

[35]以喹啉羟肟酸为配体与 Ni(II)离子形成[15-MC-5]金属冠醚, 后用[15-MCNi(II)-5]金属冠醚与吡啶类衍生物作为 Tb(III)的配体, 组装了三例混合过渡金属-稀土配合物{TbNi₅X₂} (X = F, Cl, Br), Tb 离子封装在金属冠醚环的中心, 该稀土-过渡金属配合物表现出慢磁弛豫行为, 并且通过研究表明改变轴向卤离子, 配合物慢磁弛豫行为也会随着发生改变, 从而实现分子动态磁行为的目的。

3.4. 荧光材料

一般, 金属冠醚由过渡金属离子配体自组装而成。由于过渡金属离子能发生 d-d 跃迁, 从而使金属离子与配体能发生电荷转移, 这也导致过渡金属冠醚能对紫外-可见区有很明显的吸收从而具有丰富的颜色, 并且合成的金属冠醚还具有较强的光学活性。2016 年 C. A. Kumar [36]以吡啶衍生物为配体制出 Mn(I)和 Rh(I)的金属冠醚, 研究发现化合物拥有光活化 CO 时释放分子的性质。2015 年王晓娜团队[37]以邻氨基苯甲羟肟酸、邻香草羟肟酸为配体合成出过渡金属铜、锌、锰、镍的[12-MC-4]金属冠醚, 其中部分金属冠醚能发生蓝移, 对 DMF 等有机溶剂存在猝灭现象。

金属冠醚拥有能捕获稀土离子的能力, 而稀土离子存在 4 层电子轨道, 这能为金属冠醚化合物提供丰富的能级。稀土金属离子具有范围很广的光谱, 可从近紫外到近红外区, 且稀土离子发光单色性优良, 这使稀土离子为信息通讯和显示等领域提供各种优良的光学材料。但是单独存在的稀土离子通常是难以被激发的, 而且当稀土离子处于激发态时很容易与溶剂分子相互作用, 从而使其荧光猝灭, 所以其光学性质很难应用到实际。而通过金属冠醚与稀土离子配位, 形成一个较大的能够吸收大量能量的共轭环, 就能够屏蔽掉溶剂与稀土离子的作用、隔离掉稀土离子和稀土离子之间的作用, 从而通过各种途径发生天线效应, 克服稀土自身的缺陷, 拓宽稀土的应用范围。此外, 当含有荧光性质的有机化合物与金属配位形成金属冠醚时, 光学性质上也会发生一些变化。2012 年, 王君文等[38]以多醚链桥联的咪唑盐为配体与无水醋酸汞反应形成大环金属冠醚, 并且研究发现, 金属冠醚的荧光发射光谱的最大吸收峰与配体相比并没有发生移动, 但荧光强度有了明显增强。

3.5. 液晶材料

液晶技术是能够影响我们每一个人日常生活的重要技术, 液晶能够通过相的变化来反映光、电、声等外部刺激, 这一性质引起了研究者的广泛关注, 也使含金属的液晶得到了发展, 因为金属能很好的改变液晶的物理性质。1998 年 Barbera [39]团队以吡啶衍生物为配体与金盐制备出金的氮杂[9-MC-3]金属冠醚, 该配合物吡啶配体没有液晶性能, 但与金配位后能表现出液晶行为。

3.6. 其他

含有大空腔的金属冠醚能够捕捉金属离子, 因此金属冠醚能用于选择金属矿。其中羟肟酸型金属冠醚被认为是捕捉稀土离子最有效的捕捉剂, 这种能捕捉金属离子的性质使金属冠醚在分析、新材料、传感器等领域有着广泛的应用潜力。2017 年周天良[40]用吡啶羟肟酸为配体与铜盐和稀土盐制备了多核异金属冠醚, 铜的金属冠醚的核心环中央空穴捕捉了稀土元素, 且该金属冠醚的热稳定性相比于配体有了明显的提高。2019 年 G. S. Zabrodina 团队[41]以吡啶羟肟酸为配体制得第一个 Bi(III)-Cu(II)-15-MC-5 金属冠醚{Bi[15-M-Cu(II)Pyzha-5]}, Bi(III)离子被捕捉在[Cu(II)-N-O]组成的 15-MC-5 金属冠醚中央空穴中。

4. 结论

本文介绍了金属冠醚以及合成方法, 并按金属冠醚中所含金属的不同将金属冠醚型配合物分为四类。金属冠醚及其配合物因其特殊的性质在磁性材料、荧光材料、催化材料、生物医药等领域有着重要的应用。目前, 对于金属冠醚型单分子磁体、催化材料的研究相对较多, 其他领域相对较少。此外, 多核异

金属配合物的研究在最近几年明显上升, 各种具有特别性质的新型金属冠醚或将在未来不断涌出。

参考文献

- [1] 王君文, 高林英, 甘志刚, 等. 金属冠醚的合成进展[J]. 有机化学, 2008, 28(5): 775-781.
- [2] 张来新, 陈琦. 新型冠醚及其金属配合物的合成及应用[J]. 合成材料老化与应用, 2019, 48(3): 134-137.
- [3] 陈琦, 张来新. 植根深远的冠醚化学[J]. 化学工程师, 2017, 266(11): 44-47.
- [4] 张来新. 新型冠醚及其超分子配合物研究的新进展[J]. 应用化工, 2014, 43(4): 732-734.
- [5] 张来新, 杨琼, 赵卫星. 冠醚化学研究的新进展[J]. 应用化工, 2011, 40(2): 335-337+348.
- [6] 杨伟. 3,5-二叔丁基水杨醛肟金属配合物的合成、结构及性质研究[D]: [硕士学位论文]. 聊城: 聊城大学, 2018.
- [7] 张佳. 氨基酸羟肟酸类金属配合物的合成、结构及性质研究[D]: [硕士学位论文]. 聊城: 聊城大学, 2018.
- [8] 舒天品. 双酰胺类金属冠醚的合成、表征及性质研究[D]: [硕士学位论文]. 宁波: 宁波大学, 2010.
- [9] 王彦荣. 含咪喃基水杨醛肟衍生物及其金属冠醚的合成与表征[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 中南民族大学, 2012.
- [10] 李士栋. 钴 18-冠-6 氮杂金属冠醚的合成与晶体结构[C]//中国化学会. 第十七届全国金属有机化学学术讨论会论文摘要集(1). 2012: 206.
- [11] 马建华. 含苯环氮杂金属冠醚的合成、晶体结构及其荧光性质研究[D]: [硕士学位论文]. 泉州: 华侨大学, 2012.
- [12] 王金. 3d-4f 金属冠醚型单分子磁体的设计与磁性调控[D]: [博士学位论文]. 广州: 中山大学, 2019.
- [13] Samara, C.D., Alexiou, M., Zaleski, C.M., Kampf, *et al.* (2003) Synthesis and Magnetic Properties of a Metallocryptate That Behaves as a Single-Molecule Magnet. *Angewandte Chemie International Edition*, **42**, 3763-3766. <https://doi.org/10.1002/anie.200351246>
- [14] Happ, P. and Rentschler, E. (2014) Enforcement of a High-Spin Ground State for the First 3d Heterometallic 12-Metallacrown-4 Complex. *Dalton Transactions*, **43**, 15308-15312. <https://doi.org/10.1039/C4DT02275K>
- [15] Happ, P., Sapozhnik, A., Klanke, J., *et al.* (2016) Analyzing the Enforcement of a High-Spin Ground State for a Metallocrown Single-Molecule Magnet. *Physical Review*, **93**, Article ID: 174404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.174404>
- [16] Zhang, Y.Z., Wernsdorfer, W., Pan, F., *et al.* (2006) An Azido-Bridged Disc-Like Heptanuclear Cobalt(II) Cluster: Towards a Single-Molecule Magnet. *Chemical Communications*, No. 31, 3302-3304. <https://doi.org/10.1039/b605459e>
- [17] Bodwin, J.J. and Pecoraro, V.L. (2000) Preparation of a Chiral, 2-Dimensional Network Containing Metallocrown and Copper Benzoate Building Blocks. *Inorganic Chemistry*, **39**, 3434. <https://doi.org/10.1021/ic000562j>
- [18] Murugesu, M., Wernsdorfer, W., Abboud, K.A., *et al.* (2005) New Structural Motifs in Manganese Single-Molecule Magnetism from the Use of Triethanolamine Ligands. *Angewandte Chemie International Edition*, **117**, 914-918. <https://doi.org/10.1002/ange.200461703>
- [19] Tian, H.Q., Bao, S.S. and Zheng, L.M. (2016) Cyclic Single-Molecule Magnets: From Even-Numbered Hexanuclear to Odd-Numbered Heptanuclear Dysprosium Clusters. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2016**, 3184-3190. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600392>
- [20] Das, S., Dey, A., Kundu, S., *et al.* (2015) Decanuclear Ln₁₀ Wheels and Vertex-Shared Spirocyclic Ln₅ Cores: Synthesis, Structure, SMM Behavior, and MCE Properties. *Chemistry—A European Journal*, **21**, 16955-16967. <https://doi.org/10.1002/chem.201501992>
- [21] Tian, H.Q., Bao, S.S. and Zheng, L.M. (2015) Enlarging the Ring by Incorporating a Phosphonate Coligand: From the Cyclic Hexanuclear to Octanuclear Dysprosium Clusters. *Dalton Transactions*, **44**, 14208-14212. <https://doi.org/10.1039/C5DT02468D>
- [22] Biswas, S., Das, S., Acharya, J., *et al.* (2017) Homometallic Dy^{III} Complexes of Varying Nuclearity from 2 to 21: Synthesis, Structure, and Magnetism. *Chemistry—A European Journal*, **23**, 5154-5170. <https://doi.org/10.1002/chem.201700471>
- [23] 张宏刚. 吡啶羟肟酸、肟金属配合物的合成、结构及性质研究[D]: [硕士学位论文]. 聊城: 聊城大学, 2019.
- [24] Li, Q.W., Wan, R.C., Chen, Y.C., *et al.* (2016) Unprecedented Hexagonal Bipyramidal Single-Ion Magnets Based on Metallocrowns. *Chemical Communications*, **52**, 13365-13368. <https://doi.org/10.1039/C6CC06924J>
- [25] Andrews, P.C., Kennedy, A.R., Mulvey, R.E., *et al.* (2000) An Unprecedented Hexapotassium-Hexamagnesium 24-Membered Macrocyclic Amide: A Polymetallic Cationic Host to Six Monodeprotonated Arene Anions. *Angewandte Chemie International Edition*, **112**, 2036-2038.

- [https://doi.org/10.1002/1521-3757\(20000602\)112:11<2036::AID-ANGE2036>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1521-3757(20000602)112:11<2036::AID-ANGE2036>3.0.CO;2-2)
- [26] Armstrong, D.R., Kennedy, A.R., Mulvey, R.E., *et al.* (1999) Mixed-Metal Sodium-Magnesium Macrocyclic Amide Chemistry: A Template Reaction for the Site Selective Dideprotonation of Arene Molecules. *Angewandte Chemie International Edition*, **38**, 131-133. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990115\)38:1/2<131::AID-ANIE131>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990115)38:1/2<131::AID-ANIE131>3.0.CO;2-9)
- [27] 金呈之. 4-水杨酰氨基硫脲衍生物及其铁金属冠醚的合成、表征和生物活性的研究[D]: [博士学位论文]. 海口: 海南大学, 2012.
- [28] 李瑞玲. 含吡啶环酮肟类金属配合物的合成、结构及性质研究[D]: [硕士学位论文]. 聊城: 聊城大学, 2014.
- [29] 王龙. 二水杨酰基己二酰肼衍生物铁金属冠醚的合成、表征及生物活性的研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 中南民族大学, 2013.
- [30] Song, F.T., Ouyang, G.H., Li, Y., *et al.* (2014) Metallacrown Ether Catalysts Containing Phosphine-Phosphite Polyether Ligands for Rh-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation—Enhancements in Activity and Enantioselectivity. *European Journal of Organic Chemistry*, **30**, 6713-6719. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201402735>
- [31] 郭玲玉. 基于缺位多酸构筑的有机-无机杂化材料及金属冠醚化合物的合成及性质研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2017.
- [32] 徐恒. 含吡啶环的羟肟酸、肟金属配合物的合成、结构及性质研究[D]: [硕士学位论文]. 聊城: 聊城大学, 2018.
- [33] Yoo, C., Dodge, H.M. and Miller, A.J.M. (2019) Cation-Controlled Catalysis with Crown Ether-Containing Transition Metal Complexes. *Chemical Communications*, **55**, 5047-5059. <https://doi.org/10.1039/C9CC00803A>
- [34] Tian, H.Q. and Zheng, L.M. (2020) Cyclic Lanthanide-Based Molecular Clusters: Assembly and Single Molecule Magnet Behavior. *Acta Chimica Sinica*, **78**, 34-55. <https://doi.org/10.6023/A19090330>
- [35] 万瑞辰, 伍思国, 刘俊良, 贾建华, 黄国璋, 李泉文, 童明良. 轴向卤离子配位调控金属冠醚(III)配合物的慢磁弛豫行为[J]. *化学学报*, 2020(5): 412-418.
- [36] Kumar, C.A., Nagarajaprakash, R., Victoria, W., *et al.* (2015) Synthesis, Characterisation and Cytotoxicity Studies of Manganese(I) and Rhenium(I) Based Metallacrown Ethers. *Inorganic Chemistry Communications*, **64**, 39-44. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.12.011>
- [37] 王晓娜. 含苯环、吡啶环的羟肟酸类金属配合物的合成、结构及性质研究[D]: [硕士学位论文]. 聊城: 聊城大学, 2015.
- [38] 王君文. 氮杂环卡宾汞金属冠醚的合成及荧光性能研究[J]. *山西师范大学学报(自然科学版)*, 2012, 26(1): 50-54.
- [39] Barbera, J., Elduque, A., Gimenez, R., *et al.* (1996) Pyrazolate “Golden” Rings: Trinuclear Complexes That Form Columnar Mesophases at Room Temperature. *Angewandte Chemie International Edition*, **35**, 23-24. <https://doi.org/10.1002/anie.199628321>
- [40] 周天良. 吡嗪异金属冠醚的合成、晶体结构及其性质的研究[D]: [硕士学位论文]. 泉州: 华侨大学, 2017.
- [41] Zabrodina, G.S., Katkova, M.A., Baranov, E.V., *et al.* (2019) Synthesis and Molecular Structure of the First Metallamacrocyclic Bi(III)-Cu(II) 15-MC-5 Complex Derived from Pyrazinohydroxamic Acid. *Macroheterocycles*, **12**, 300-306. <https://doi.org/10.6060/mhc190866z>