

# 基于席夫碱配体的多核过渡金属配合物的研究进展

徐晶晶<sup>1</sup>, 李建华<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>南通大学化学化工学院, 江苏 南通

<sup>2</sup>南通智能与新能源材料重点实验室, 江苏 南通

Email: 603073118@qq.com, \*li.jh@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年8月5日; 录用日期: 2021年8月19日; 发布日期: 2021年8月31日

## 摘要

多核过渡金属配合物中存在多个中心金属原子, 这些金属原子之间会相互影响相互作用, 产生一些协同作用, 从而表现出单核过渡金属配合物所不具备的性质, 再加上结构灵活、衍生物众多与应用广泛的席夫碱作为配体, 这就使得多核过渡金属配合物的应用前景十分广阔。本文首先介绍了席夫碱配体的类型以及多核过渡金属配合物的合成表征方法, 然后根据不同应用方向, 将文献中基于席夫碱的多核过渡金属配合物, 分为催化材料、磁性材料、荧光材料及其他材料, 并对其结构和性质进行综述, 并探讨结构与性质间的相互关系, 为多核过渡金属配合物的发展及应用奠定基础。

## 关键词

席夫碱, 多核, 过渡金属配合物, 结构

# Research Progress of Polynuclear Transition Metal Complexes Based on Schiff-Based Ligands

Jingjing Xu<sup>1</sup>, Jianhua Li<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

<sup>2</sup>Nantong Key Laboratory of Intelligent and New Energy Materials and Devices, Nantong Jiangsu

Email: 603073118@qq.com, \*li.jh@ntu.edu.cn

Received: Aug. 5<sup>th</sup>, 2021; accepted: Aug. 19<sup>th</sup>, 2021; published: Aug. 31<sup>st</sup>, 2021

\*通讯作者。

文章引用: 徐晶晶, 李建华. 基于席夫碱配体的多核过渡金属配合物的研究进展[J]. 物理化学进展, 2021, 10(3): 142-161. DOI: 10.12677/japc.2021.103014

## Abstract

Polynuclear transition metal complexes containing multiple metal centers will generate interactions between the metal atoms, resulting in some synergy. This is the characterization of polynuclear complexes compared to mononuclear complexes. Polynuclear transition metal complexes with Schiff-based ligands have been widely used due to the flexible structure, numerous derivatives and a wide range of application. First, the kinds of Schiff-based ligands and the synthetic characterization methods of polynuclear transition metal complexes are presented, and then according to the different applications, the Schiff-based metal transition complexes are divided into four categories: catalytic materials, magnetic materials, fluorescent materials and others. The structures and properties of polynuclear transition metal complexes are described in detail, and the relationships between structure and properties are explored, attempting to lay a foundation for the development and application of polynuclear transition metal complexes.

## Keywords

Schiff-Based Ligand, Polynuclear, Transition Metal Compounds, Structure

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

在通常的认知里, 配位化学属于四大化学中的无机化学范畴。事实上, 配位化学是在无机化学基础上发展起来的, 并与有机化学、医药化学、材料化学等多门学科相关的边沿学科, 主要研究配位化合物[1]。自从配位化学诞生以来, 化学工作者们合成了大量的配合物, 这些配合物的结构、种类与应用都比较丰富, 因此配位化学有着巨大的应用前景并且一直处于化学领域的研究前沿[1] [2] [3] [4] [5]。在配位化学的研究初期, 人们主要是以金属离子为中心原子, 配体为一些电中性分子合成一些配位化合物, 渐渐地化学研究者们发现配合物的形式并非局限于此, 中心原子可以是属阳离子也可以是像配体那样的电中性原子, 作为配体的不仅可以是电中性分子有的时候还可以是阴离子。正是这样一步一步地深入认识, 人们不断拓宽配位化学的研究范围, 因而配位化学逐渐向多层次与宽领域方向发展[6]。本文研究的是多核过渡金属配合物, 但是在研究初期人们更多的是对单核金属配合物的研究, 也就是只有一个中心原子的配合物; 人们在不断地认识中开始慢慢地研究多核金属配合物, 此后, 相信研究者们一定会在多核金属配合物的基础上继续去拓宽研究范围。配位化学的发展过程以及各种其他学科就像是一棵树苗不断地发芽分枝最后成长为一颗苍天大树。在配位化学的研究与发展过程中, 如果只靠其自身的理论知识是远远不够的, 还需要借助各个相关学科的理论知识, 以及借助一些仪器, 通过这二者乃至更多的方面互相结合去推动其发展。通过这些仪器我们可以对未知的物质进行各方面的表征, 去研究其结构以及其他方面的性质。席夫碱配体的概述: 席夫碱是由 Hugo. Schiff 首先合成出来, 因此得名。他以水杨醛以及苯胺与铜离子为原料合成了初代的席夫碱配合物, 从那以后, 化学工作者开始重点关注席夫碱类配合物的合成与应用。席夫碱一般含有亚胺基, 通常由类似于醛酮类的含有羰基的化合物与胺类化合物缩合制得[7] [8] [9]。席夫碱结构中一般含有 N、O、S、P 等原子, 这些原子可以提供孤对电子, 因此席夫碱作为配体有较好的配位能力, 可以与过渡金属形成各种各样的配合物, 形成的配合物结构灵活多变, 并且多数配合物具有抗菌与抗癌等生理活性[10]-[17]。这类有机配体中碳氮双键上的氮原子存在孤对电子, 能与几乎

所有的过渡金属反应形成稳定的配合物, 在分析化学、生物催化、医药农药、分子组装、超分子化学、分子磁性及抗肿瘤、材料科学等诸多领域具有非常重要的意义[18][19][20]。席夫碱合成机理如图 1。

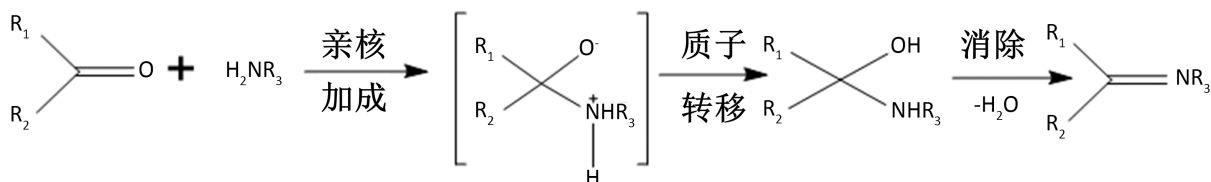


Figure 1. The synthesis mechanism diagram of Schiff-based ligands [7] [8] [9]

图 1. 席夫碱配体合成机理图[7] [8] [9]

本文在简要介绍席夫碱配体的类型与多核过渡金属配合物的合成方法后, 将着重介绍多核金属配合物的在领域的应用, 根据其不同的应用, 分为: 催化材料、磁性材料、荧光材料及其他应用, 以此为多核过渡金属配合物的研究奠定一定的基础。

## 2. 多核过渡金属配合物的应用

### 2.1. 在催化领域的应用

在催化领域中, 席夫碱金属配合物是性质优良的催化剂, 应用广泛, 其特点是具有较高的催化活性、选择性和稳定性, 而且能够重复利用, 活性不会显著下降[21][22][23]。林军奇等[24]以 N-(膦酰甲基)亚氨基乙二酸为配体用水热方法合成配合物  $K_{12}[Co(H_2O_3PCH_2N(CH_2CO_2H)_2)]_6$  (1), 并且使用粉末 X 射线衍射与热重分析两种方法对其结构进行表征, 结果表明该配合物含有六个 Co 核, 对应六个结构单元, 每个 Co 核与本结构单元中的一个膦酰氧、一个氮原子与两个羧酸根上的氧原子配位, 并与另一个结构单元中的配体上的膦酰氧配位, 这个是每个结构单元的连接部, 六个结构单元像这样首尾相连, 组成一个环状结构(图 2)。然后, 通过一系列的优化实验, 研究其在光催化水氧化反应中的催化性能, 由产氧动力学曲线(图 3)推出当其浓度为  $0.1 \mu\text{M}$  时该配合物的最高催化 TON 为 4350, 最高 TOF 为  $162.6 \text{ S}^{-1}$  为现有光催化水氧化催化剂中最高。

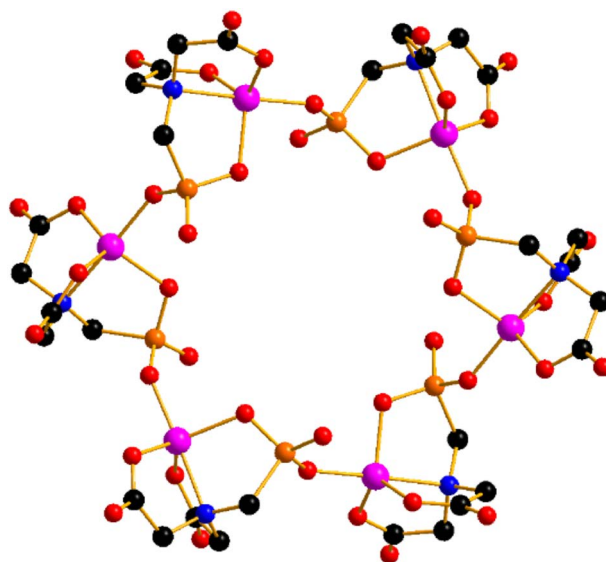
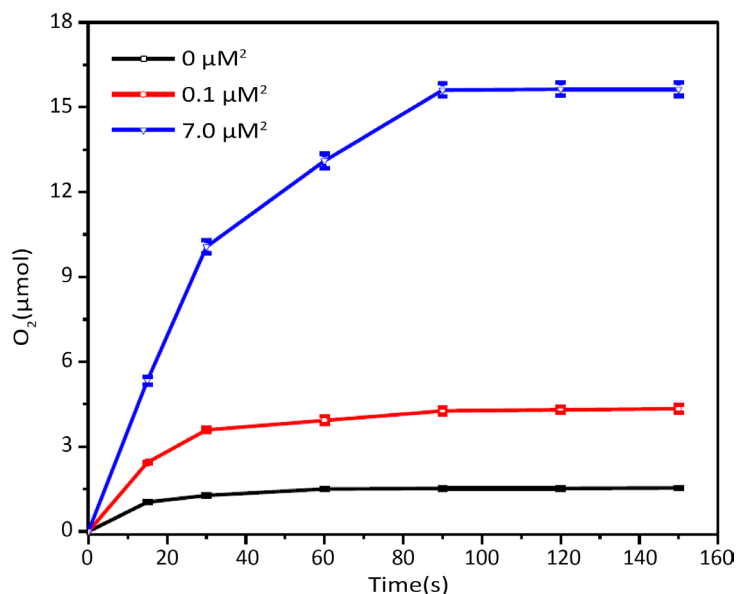


Figure 2. Anion part of complex 1. pink: CO; Red: O; Black: C; Blue: N; Orange: P [24]

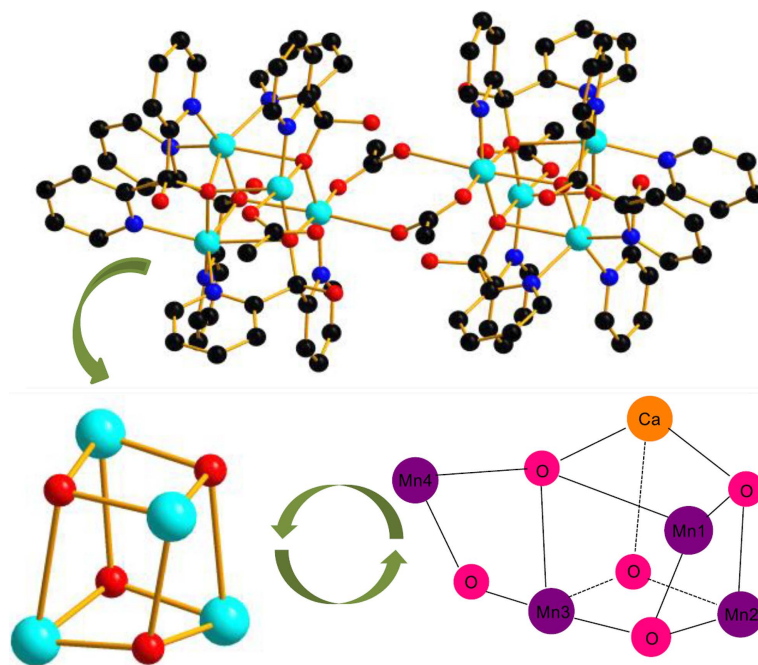
图 2. 配合物 1 阴离子部分的结构, 粉红色: CO; 红色: O; 黑色: C; 蓝色: N; 橙色: P [24]



**Figure 3.** Kinetic curves of oxygen production of complexes with different concentrations [24]

**图 3.** 不同浓度配合物的产氧动力学曲线[24]

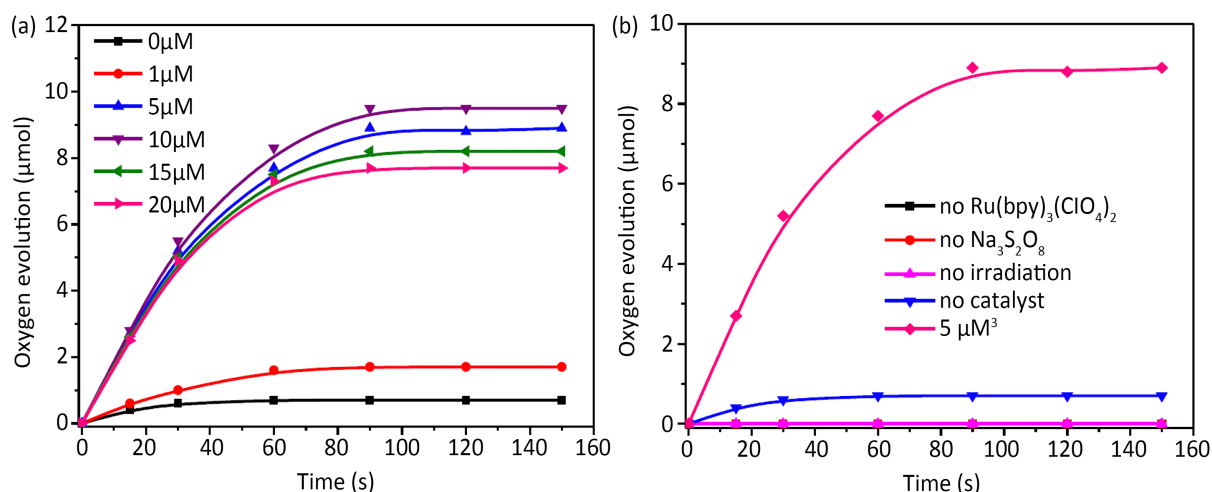
除了上述这个配合物以外他还合成了配合物 $[\text{Cu}_8(\text{dpk}\cdot\text{OH})_8(\text{OAc})_4](\text{ClO}_4)_4(\mathbf{2})$ , 该配合物是一个八核的双 $\text{Cu}_4\text{O}_4$ 立方烷结构的配合物, 如图 4, 每个 $\text{Cu}_4\text{O}_4$ 立方烷中的四个铜原子有三个是六配位, 有一个是五配位, 研究其在可见光 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水氧化体系中的催化活性, 通过该配合物的产氧动力学曲线与控制实验, 如图 5, 以及一系列的优化实验, 结果表明, 其催化活性高于所有均相铜基光催化水氧化催化剂。



**Figure 4.** The cationic part of complex 2. light blue: Cu; Red: O; Black: C; Dark blue: N. The lower left is  $\text{Cu}_4\text{O}_4$  cubic alkane ball and stick model, the lower right is  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  ball and stick model, purple: Mn; Orange: Ca; Pink: O [24]

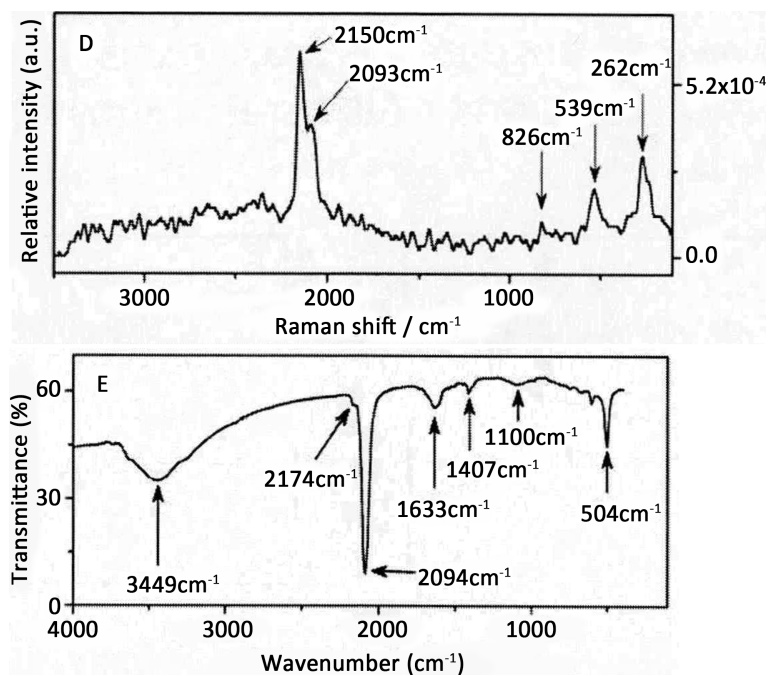
**图 4.** 配合物 2 单晶结构阳离子部分, 浅蓝色: Cu; 红色: O; 黑色: C; 深蓝色: N。左下为  $\text{Cu}_4\text{O}_4$  立方烷球棍模型, 右下为光合作用放氧活性中心  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  球棍模型, 紫色: Mn; 橙色: Ca; 粉红色: O [24]

马永钧等[25]用电化学沉积法制备了两种含配位稀土离子甘氨酸含铈和邻苯二甲酸合铈成份的金属杂多核氧桥混配聚合物化学修饰铂电极, 并且在此基础研究了此类电极的电催化行为, 用扫描电子显微镜、傅立叶变换红外光谱与拉曼光谱、固体表面荧光等技术对其进行性质等表征。通过分析红外与拉曼光谱(如图 6), 直接证明了铈-铁-钼酸根类普鲁士蓝属于一类新型的金属杂多核氧桥配合物, 通过分析修饰铂电极上三连吡啶合铈的循环伏安图和方波伏安图(如图 7), 结果表明该类修饰电极会对  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  产生明显的电催化氧化效果。



**Figure 5.** (a) Kinetic curves of photocatalytic oxygen production with different concentrations of complexes; (b) Controlled experiments on photocatalytic oxygen production [24]

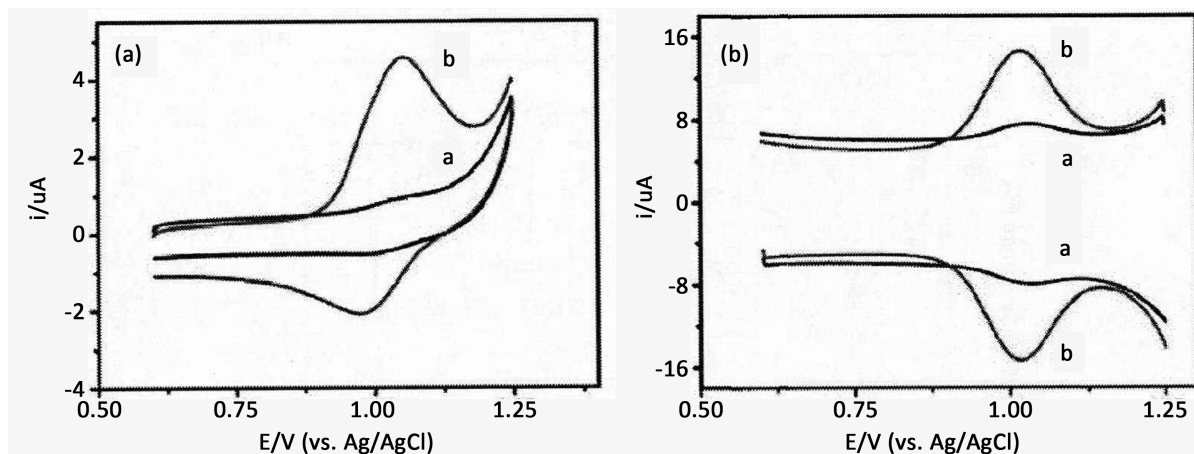
图 5. (a) 不同浓度配合物的光催化产氧动力学曲线; (b) 光催化产氧的控制实验[24]



**Figure 6.** FT-IR and FT-Raman spectra of Prussian blue modifier with europium-iron-chromate on platinum electrode surface [25]

图 6. 铂电极表面上铈-铁-钼酸根类普鲁士蓝修饰物的 FT-IR 和 FT-Raman 光谱图[25]

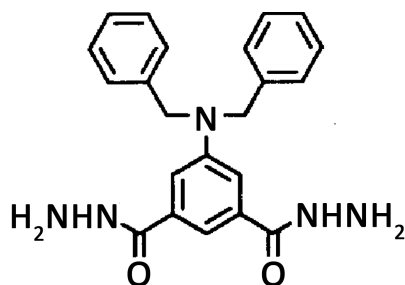




**Figure 7.** Cyclic and square-wave voltammograms of ruthenium trihydropyridine on modified platinum electrodes [25]

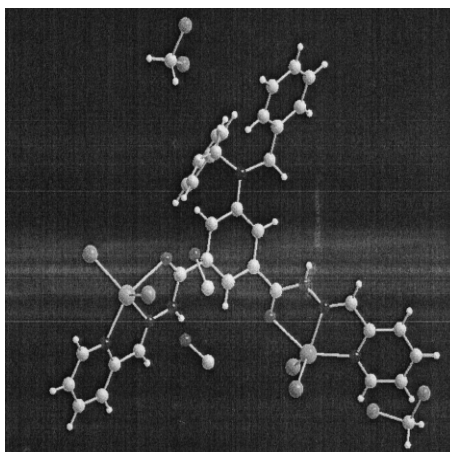
**图 7.** 修饰铂电极上三连吡啶合钌的循环伏安图和方波伏安图[25]

王晶等[26]以 5-胺基间苯二甲酸甲酯为原料合成配体,并用此配体合成了新型的双核过渡金属席夫碱配合物 L-Zn(II)以及 L-Cd(II),其中配体如图 8 所示,用 SMART-CCD 衍射仪测定了该配合物的结构,如图 9 与图 10,这两种配合物属于同种构型,属于三斜晶系,空间群为  $P-1$ ,为中心对称空间群,并研究了其在水溶液中非均相催化磷酸二酯 BNPP 的水解反应,结果表明,这两种双核金属配合物可以有效的催化 BNPP 水解反应。



**Figure 8.** Ligand structure diagram [26]

**图 8.** 配体结构图[26]



**Figure 9.** The crystal structure of L-Zn(II) [26]

**图 9.** L-Zn(II)的晶体结构[26]

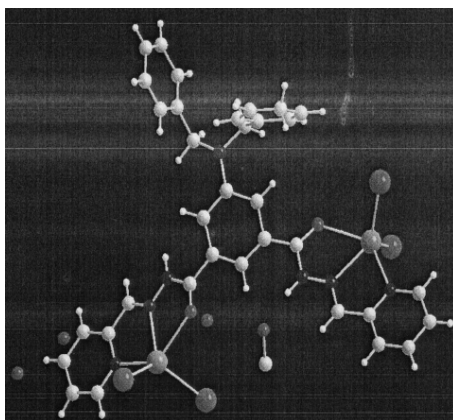


Figure 10. The crystal structure of L-Cd(II) [26]  
图 10. L-Cd(II)的晶体结构[26]

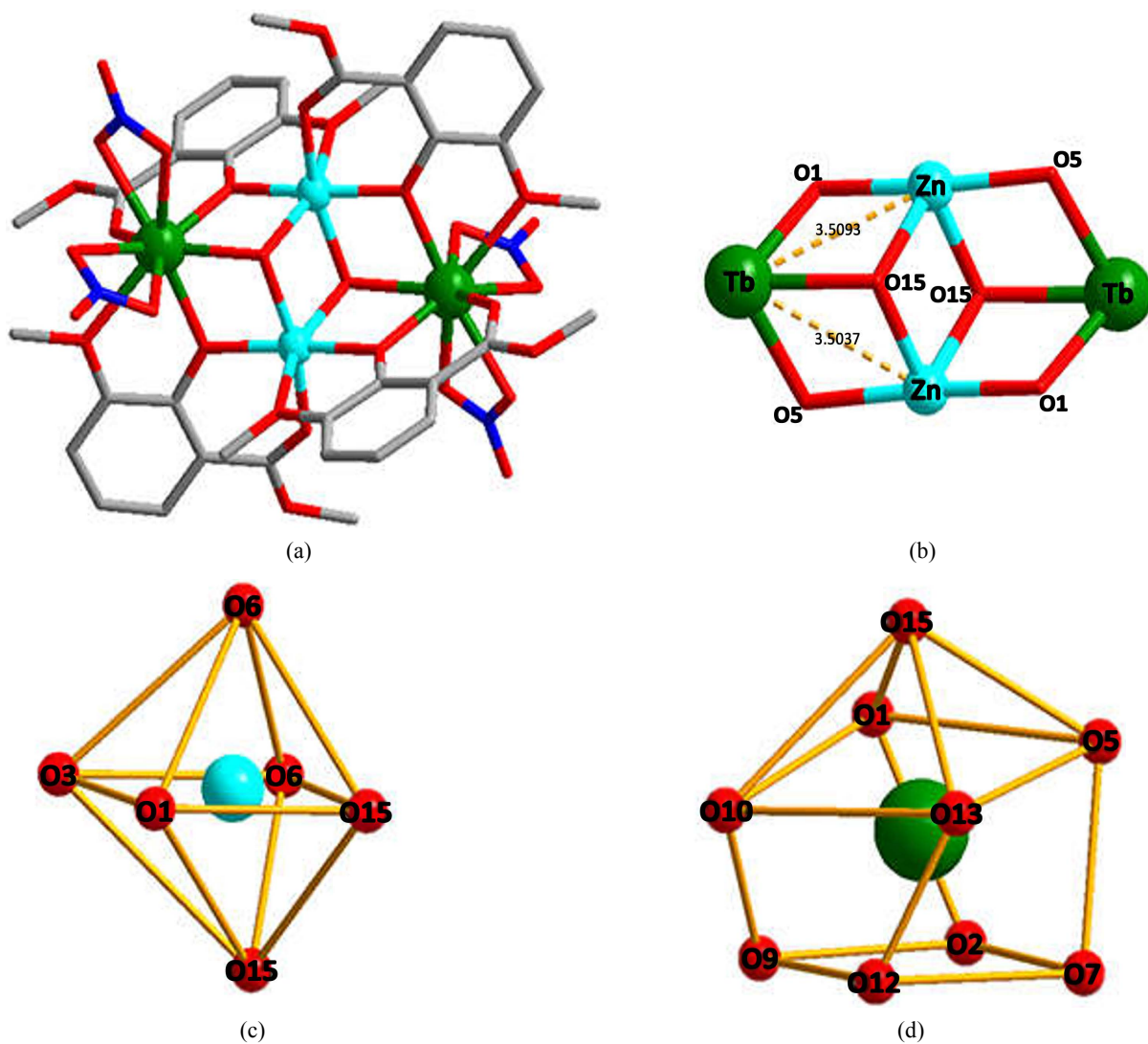
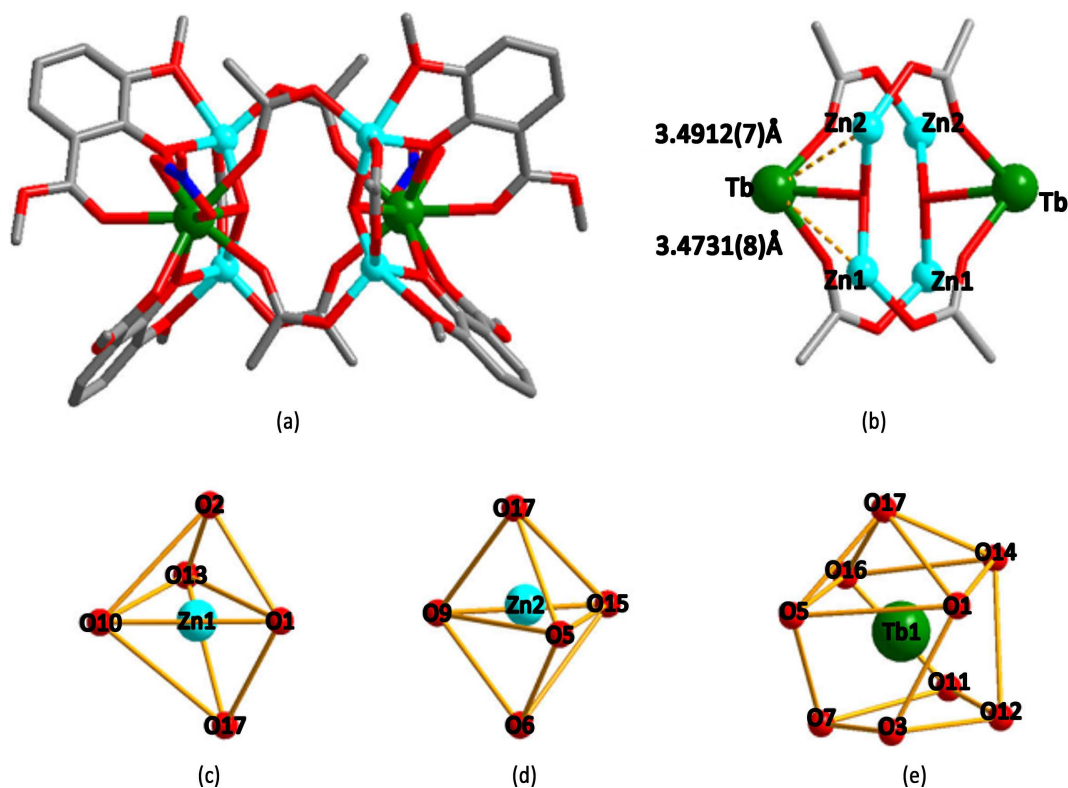


Figure 11. (a) The structure of complex 4; (b) The main structure of complex 4; (c) (d) Coordination polyhedron of  $Zn^{2+}$  and  $Tb^{3+}$  [27]  
图 11. (a) 配合物 4 结构; (b) 配合物 4 的主要结构; (c) (d)  $Zn^{2+}$ 与  $Tb^{3+}$ 的配位多面体[27]

张瑞莲等[27]以 3-甲氧基水杨酸甲酯为配体用室温挥发法合成了一系列的杂多核簇合物  $Zn_2Ln_2$  ( $Ln^{III} = Eu^{3+}, Tb^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}, Nd^{3+}$ )与  $Zn_4Ln_2$  ( $Ln^{III} = Tb^{3+}, Nd^{3+}$ ), 分别称之为配合物 3~7 与 8~9, 用紫外光谱与红外光谱以及热重等方法对其进行表征, 结果表明 3~7 这些配合物属于三斜晶系, 空间群为  $P-1$ , 选取配合物 4 作为代表研究具体结构, 如图 11, 对于配合物 8~9, 其属于单斜晶系  $C2/c$  空间群, 以配合物 8 为代表其结构如图 12, 研究这两个代表配合物对二氧化碳和环氧化物之间的环加成反应的催化活性, 结果表明其具有高选择性和较宽的底物范围, 在合适的条件下其 TON 值高达 9000, TOF 值  $660 h^{-1}$ , 而且在重复使用的情况下, 其催化活性并不会下降, 这一系列多核配合物是性质全面优异的催化剂。



**Figure 12.** (a) The structure of complex 8. Zn, green; Tb, dark green; N, blue; O, red; (b) the main structure of complex 8; (c) (d) (e) Coordination polyhedron of  $Zn^{2+}$  and  $Tb^{3+}$  [27]

**图 12.** (a) 配合物 8 结构 Zn, 绿色; Tb, 暗绿色; N, 蓝色; O, 红色; (b) 配合物 8 的主要结构; (c) (d) (e)  $Zn^{2+}$ 与  $Tb^{3+}$ 的配位多面体[27]

除此之外, 张瑞莲等还合成了吡啶酰胺配体  $H_3L_2$ , 并用此配体以溶剂热法合成了三种不同的配合物, 对其中的一种锌配合物进行结构表征, 结果表明该配合物属于单斜晶系, 空间群为  $P2_1/n$ , 结构如图 13, 通过一系列测试, 结果表明该配合物对环加成反应的催化也有高活性与选择性并且还有宽底物范围。

高国淑等[28]设计合成了一种酰胺配体, 并以此配体合成了三种 3d-4f 六核配合物  $Zn_4Ln_2$  ( $Ln = Dy^{3+}, Nd^{3+}, Tb^{3+}$ ), 选取一种配合物采用紫外与热重等方法对其结构进行表征, 结构如图 14, 进而通过一系列实验测试其作为不同取代环氧化物和二氧化碳环加成反应催化剂的催化活性, 结果表明, 其可以有效地催化该反应, 而且还可以多次重复使用。



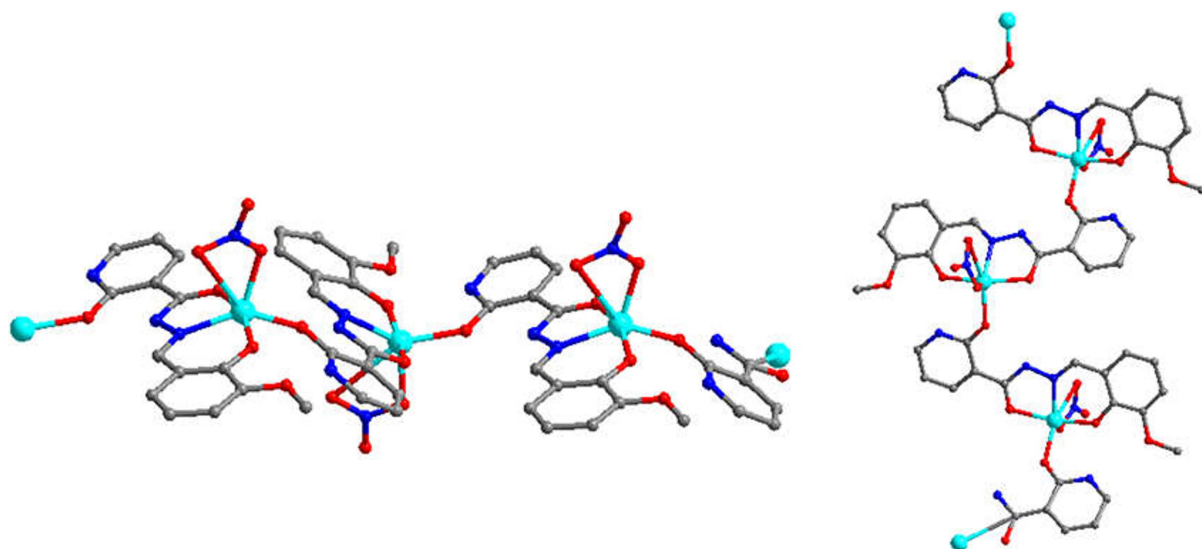


Figure 13. The structure of complex [27]

图 13. 配合物的结构[27]

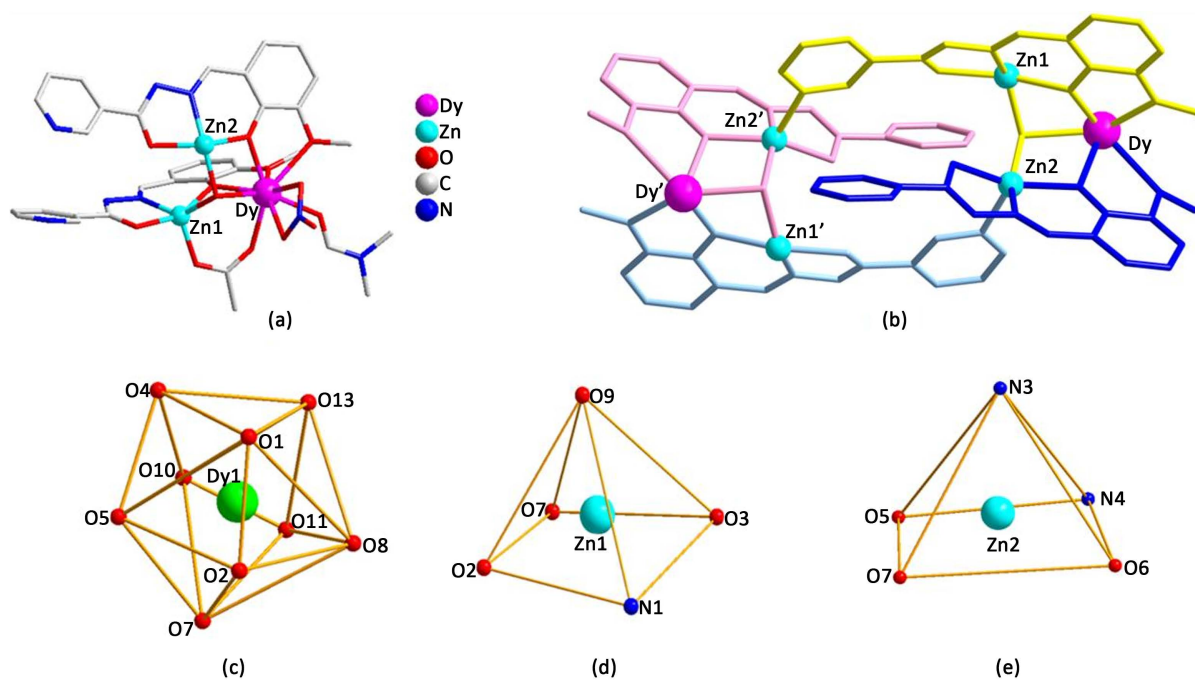
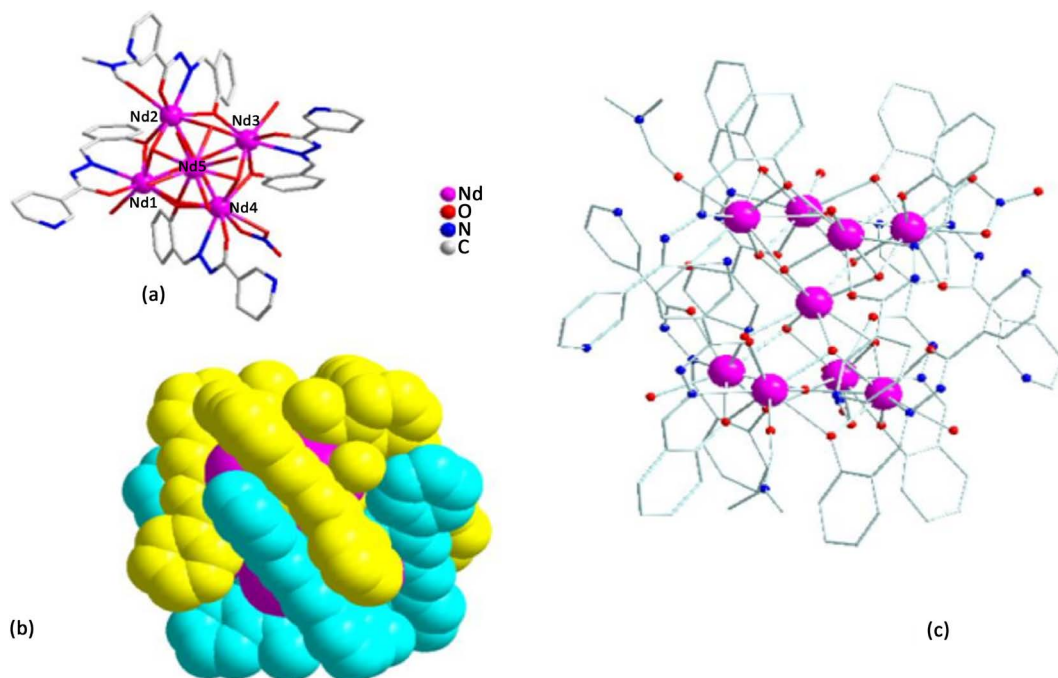


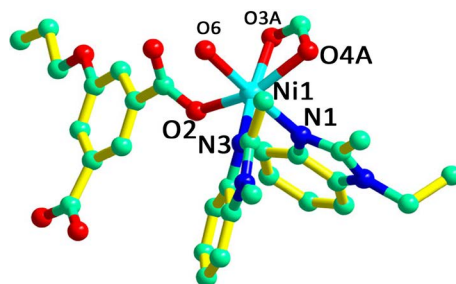
Figure 14. (a) Asymmetric units of the complex. (b) Crystal structure. (c)–(e) the coordination polyhedron of  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  [28]

图 14. (a) 配合物的不对称单元。(b) 晶体结构图。(c)–(e)为  $\text{Dy}^{3+}$ 与  $\text{Zn}^{2+}$ 的配位多面体[28]

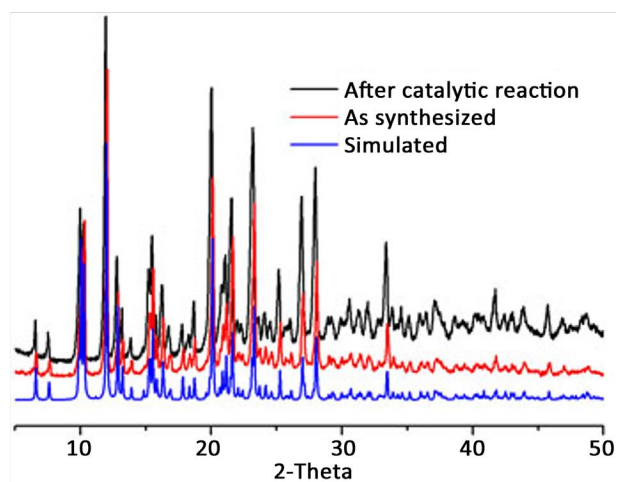
除了上述这种配合物, 该研究组在上种配体的基础上合成了水杨醛吡啶酰胺配体, 以这种配体合成了一系列的多核配合物, 通过热重及单晶衍射对其进行表征, 其中一种配合物结构如图 15, 研究该系列配合物对固定二氧化碳转化合成环碳酸酯的催化活性, 结果表明其具有良好的催化活性。刘露等[29]以  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  为原料合成了配合物  $\{[\text{Ni}(\text{L})_{0.5}(\text{pbmb})(\text{H}_2\text{O})_n]\}$ , 采用红外与热重等方法对其结构进行分析与表征, 结构如图 16, 这是一个扭曲的八面体配位构型。对于其催化活性, 研究表明其在碘苯的偶联反应中有良好的催化活性, 通过其反应前后的 PXRD 图谱, 如图 17, 结果表明反应前后催化剂很稳定。



**Figure 15.** (a) Asymmetric complex unit; (b) Space filling pattern diagram; (c) Crystal structure of the complex [28]  
**图 15.** (a) 配合物不对称单元; (b) 空间填充模式图; (c) 配合物的晶体结构[28]



**Figure 16.** Crystal structure of the complex [29]  
**图 16.** 配合物晶体结构[29]



**Figure 17.** PXRD before and after catalytic reaction [29]  
**图 17.** 催化反应前后的 PXRD [29]

李丽红等[30]以 5-乙氧基-2-胺氧氮次甲基酚与 2,3-二羟基萘-1,4-二甲醛为原料合成了一种四胍配体, 并以此配体与过渡金属盐反应, 获得了两大类多核配合物, 其中的一个钴配合物 $[\text{Co}_3(\text{L})(\text{OAc})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ , 配体结构如图 18, 结构如图 19, 在催化活性方面, 其具有儿茶酚酶活性。

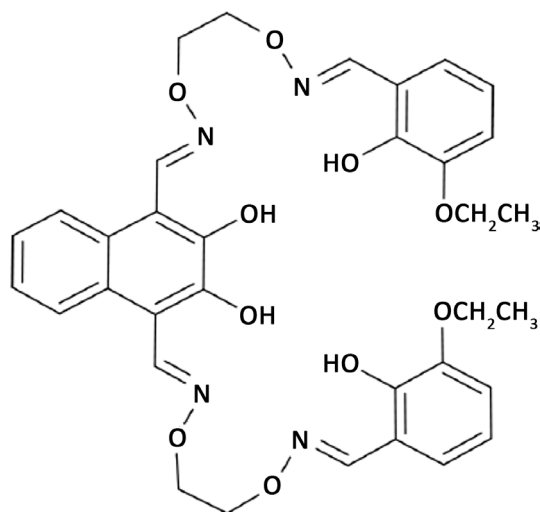


Figure 18. Ligand structure [30]  
图 18. 配体结构图[30]

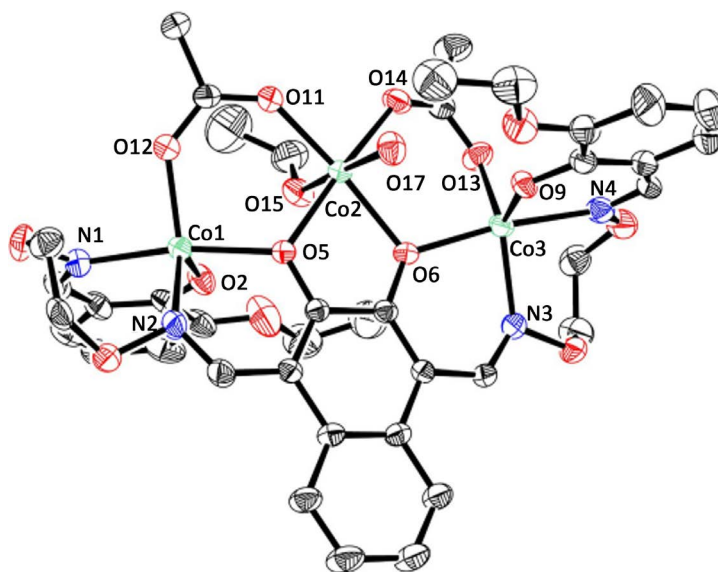


Figure 19. Molecular structure of cobalt complexes [30]  
图 19. 钴配合物的分子结构[30]

## 2.2. 在磁性材料领域的应用

张羽嘉[31]等以邻羟基苯乙酮和 1,3-丙二胺为原料, 合成了平面四齿螯合型席夫碱有机配体, 然后用此席夫碱配体与镍、铜、锌的水合醋酸盐在甲醇和乙腈的混合溶剂中反应, 最后得到了三种席夫碱金属配合物 $[\text{Ni}_3(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**10**),  $[\text{Cu}_3(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**),  $[\text{Zn}_3(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**12**), 配体结构如图 20, 这三种配合物的中性线型三核结构如图 21, 并对这三种配合物进行元素分析、红外光谱等方面进行分析, 得出配合物 **10** 结晶于单斜晶系, 配合物 **11** 与 **12** 结晶于三斜晶系, 属于同种结构,

研究配合物 **10** 的摩尔磁化率温度积及摩尔磁化率的倒数随温度变化的关系, 结果图 22 所示, 结果表明金属离子间存在反铁磁相互作用, 具备研制新型材料的潜力。

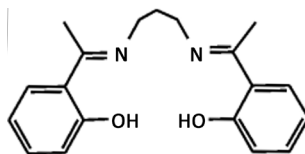


Figure 20. Ligand structure [31]

图 20. 配体结构图[31]

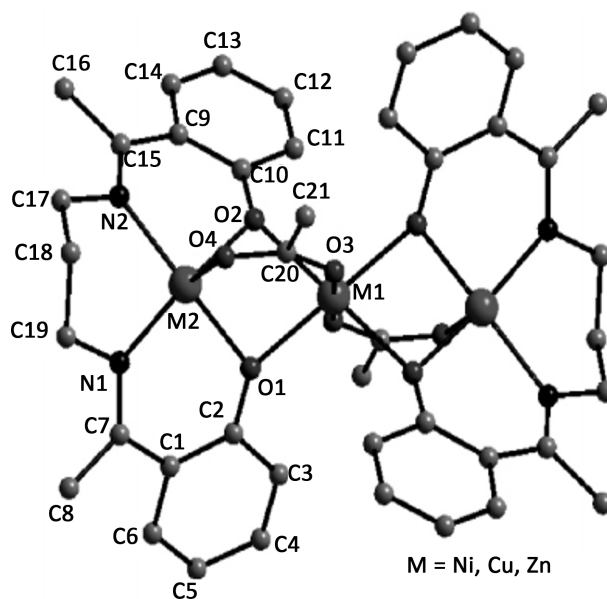


Figure 21. Neutral linear trinuclear structure of the complex [31]

图 21. 配合物的中性线型三核结构[31]

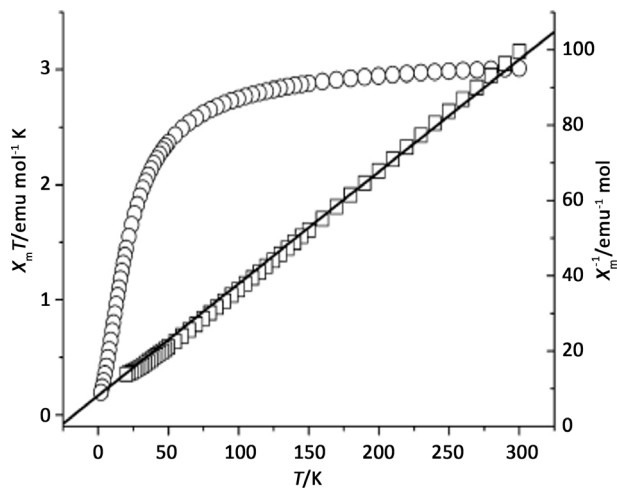


Figure 22. The relationship between the molar susceptibility temperature product and the reciprocal of the molar susceptibility of complex **10** and the temperature change [31]

图 22. 配合物 **10** 的摩尔磁化率温度积及摩尔磁化率的倒数与温度的变化关系[31]

李一鸣等[32]以 3-(1H-tetrazol-5-yl) benzoic acid 为配体用水热合成法合成了一系列的双核配合物  $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [ $\text{Ln}=\text{Dy}$ (**13**),  $\text{Tb}$ (**14**),  $\text{Ho}$ (**15**)和  $\text{Eu}$ (**16**)], 用单晶 X 射线衍射对配合物进行结构分析, 其中配合物 **13** 的结构如图 23 所示, 对这几种配合物作磁性研究, 在 1 KOe 外加磁场条件, 摩尔磁化率随温度变化曲线如图 24 所示, 摩尔磁化率随温度减小而减小, 表明金属离子间存在反铁磁相互作用。

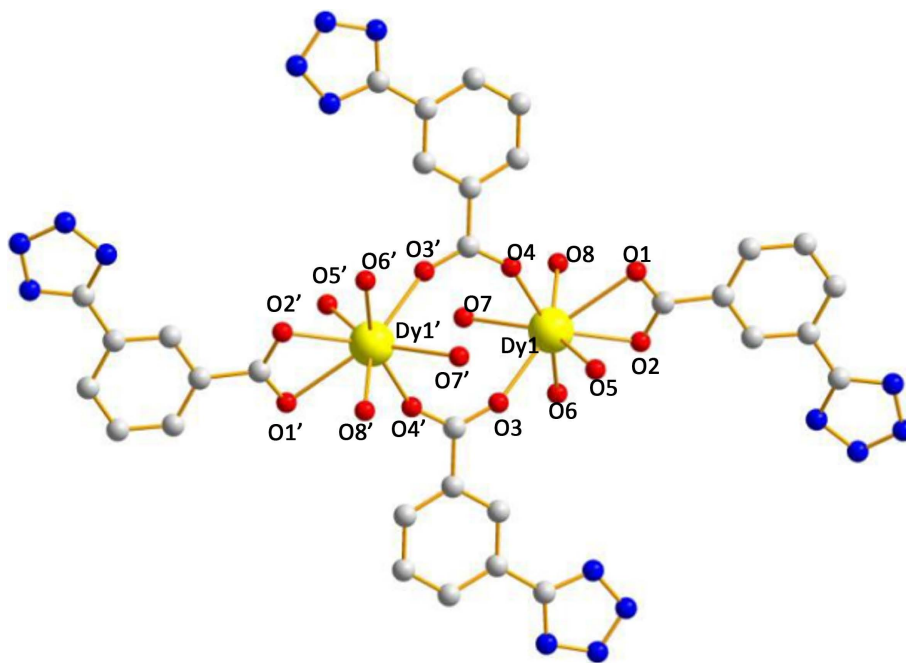


Figure 23. The structure of complex **13** [32]

图 23. 配合物 **13** 的结构[32]

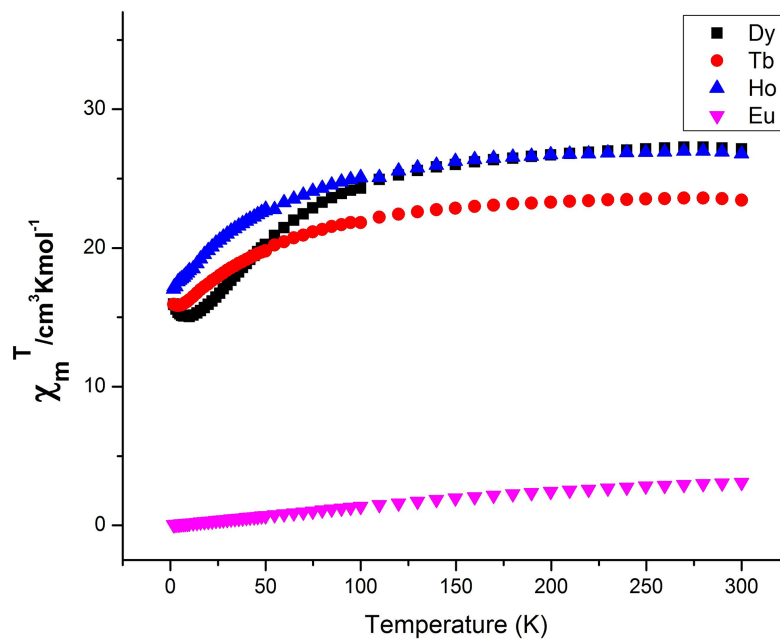


Figure 24. Molar susceptibility as a function of temperature [32]

图 24. 摩尔磁化率随温度变化曲线[32]



谢齐威等[33]等用柔性酚胺类配体 N,N'-二甲基-N,N'-(2-羟基-4,5-二甲基苄基)乙二胺与铜盐反应, 合成了一个新的酚氧桥连多核配合物 $[\text{Cu}^{\text{II}}_3(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ , 该结构是中心对称结构, 三个铜核通过两个酚氧桥连接, 从而形成一个线性三核结构, 在外场 2000 Oe 下测定其摩尔磁化率随温度变化曲线, 摩尔磁化率随温度降低而降低, 说明金属离子间存在反铁磁作用。

除了上述配合物, 还同时合成了另一个配合物, 其摩尔磁化率随温度变化曲线也可以看出该配合物与上一个配合物结构性质相似, 也存在反铁磁耦合。

### 2.3. 在荧光材料领域的应用

刘盼盼[34]合成了新型酰胺类 Salen 配体, 并合成了一系列配合物, 其中一个配合物为 $[\text{Zn}_6\text{Eu}_6(\text{HL}^1)_6\text{O}_6(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{12}] \cdot 3\text{NO}_3 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}(\mathbf{14})$ , 结构如图 25 所示, 研究该系列配合物及配体的光致发光光谱如图 26 所示, 其中该配合物呈现红白光, 研究同时表明配体可简单修饰多核配合物的荧光效果。

侯丽新等[35]等人通过液相反应合成了一种锌的 Schiff 碱有机金属配合物 - 水杨醛缩邻苯二胺合锌 Zn(salph), 通过元素分析、红外光谱、热重 - 差热曲线、紫外 - 可见光吸收光谱、循环伏安曲线、荧光光谱和光致发光光谱表征了 Zn (salph) 的结构、性能以及它的电子能级结构, 最后得到 Zn(salph) 的玻璃化温度(Tg)高达 183°C, 分解温度为 449°C, 这样的材料可以应用在荧光材料上。

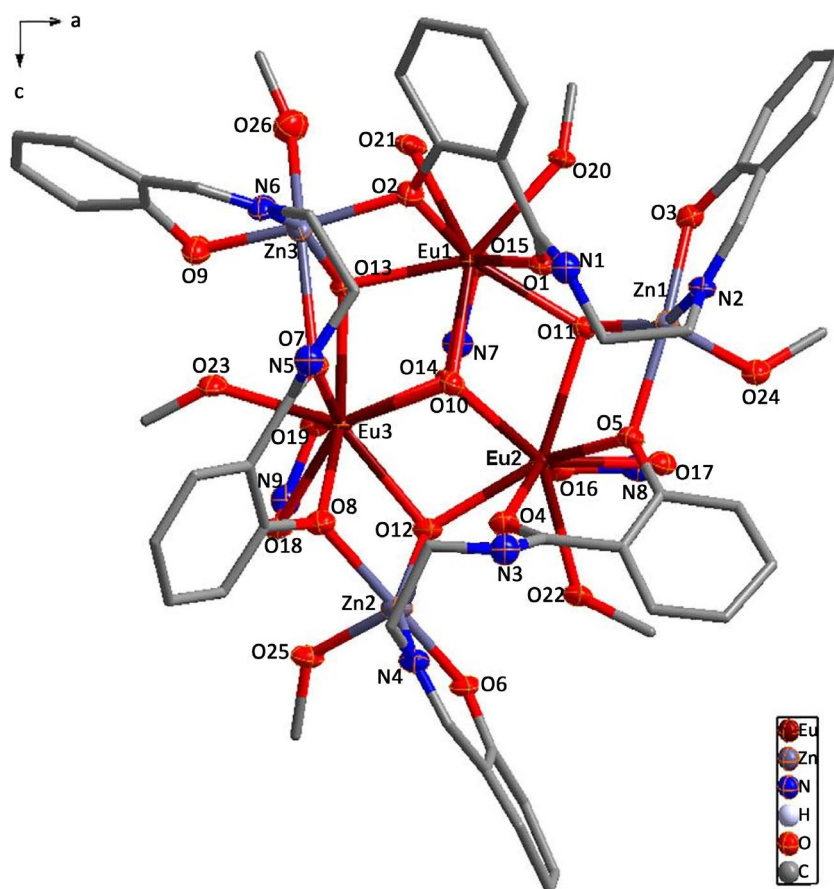


Figure 25. Molecular structure of complex 14 [34]

图 25. 配合物 14 的分子结构[34]

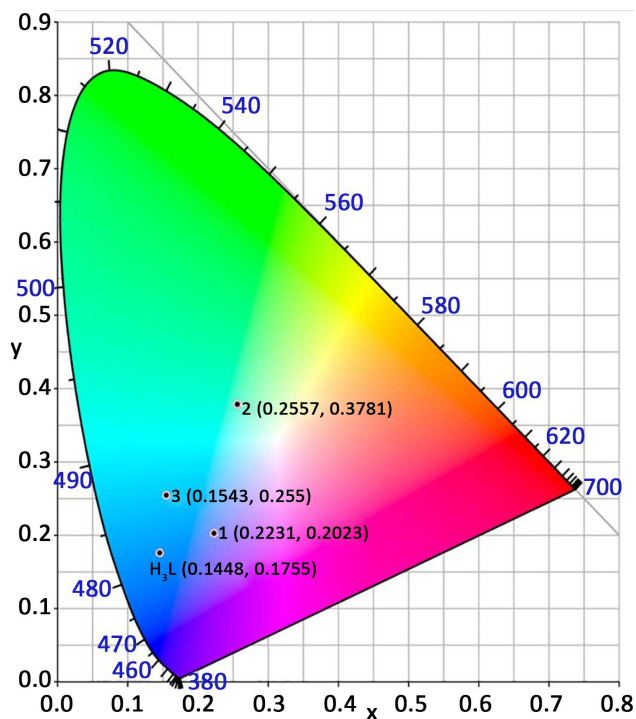


Figure 26. Chromaticity diagram of ligand and complex [34]  
 图 26. 配体及配合物的色度图[34]

李宗萍[36]用丁香醛为配体, 与过渡金属盐合成了三种多核过渡配合物, 其中一种为 $[\text{Mn}_4\text{L}_6\text{Cl}](\mathbf{15})$ , 经过红外与紫外等方法测试, 其结构如图 27 所示, 该配合物为正交晶系,  $P2_1/c$  空间群, 中心原子均为五配位, 形成三角双锥配位构型, 其荧光光谱如图 28 所示, 该配合物的荧光性能是由其配体为主导。

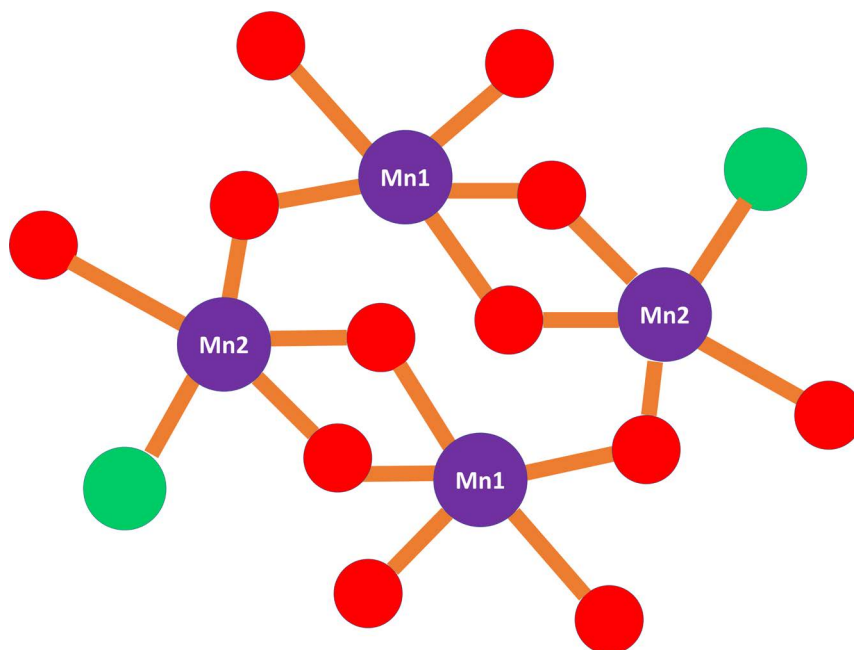


Figure 27. Crystal structure of complex 15 [36]  
 图 27. 配合物 15 晶体结构[36]

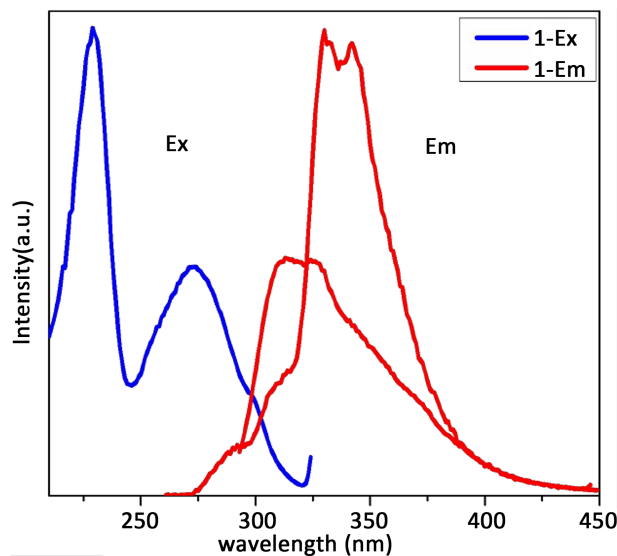


Figure 28. Fluorescence spectrum of complex [36]  
图 28. 配合物荧光光谱[36]

孙雯[37]等以  $H_3BITRC$  (3,4,5-联苯三甲酸)作为有机配体, 与过渡金属反应合成了三种多核配合物  $[Zn_3(BITRC)_2(H_2O)_2] \cdot (bpy)_{0.5}$ (16),  $[Zn(BITRC)_4(bpea)(H_2O)_3(CH_3OH)]$ (17),  $[Ag_3(BITRC)]$ (18)。配合物属于单斜晶系,  $P2_1/n$  空间群, 配合物属于三斜晶系,  $P-1$  空间群, 配合物属于单斜晶系,  $P2_1/c$  空间群, 前两种配合物有较强荧光性能。除了上述配合物, 该研究组利用配体  $H_4SBTEC$  (5-磺酸基-1,2,3-苯三甲酸)与过渡金属合成了三个配合物, 其中一个多核配合物为  $[Cd_2(SBTEC)(phen)_2(H_2O)_4]$ (19), 该配合物为单斜晶系,  $C2/c$  空间群, 经过荧光性能分析, 发现配合物荧光强度相较于配体更强。

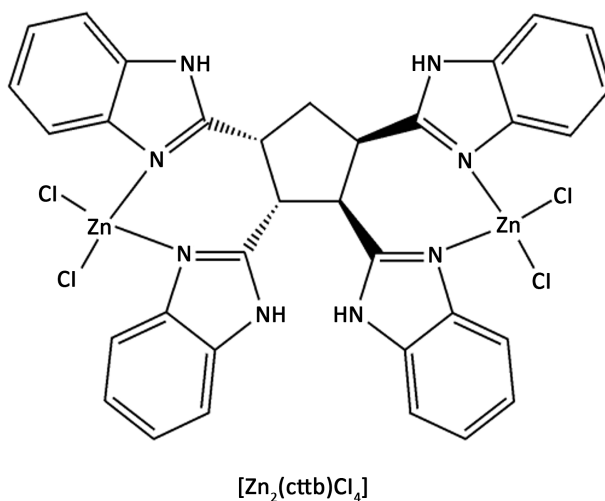
#### 2.4. 在其他领域的应用

对于过渡金属配合物, 在之前我们提到过, 有许多多原子桥连配合物自然存在于生物体中, 我们可以在研究多核配合物的过程中了解到它在生物体内的作用机制与生理活性, 进而合成一些类似的物质, 可以应用与生物医药领域, 除此之外, 作为配体席夫碱也具有有一些抗炎、抗菌与抗癌的生理活性, 所以多核过渡金属配合物在生物医药领域有较大的应用潜力。

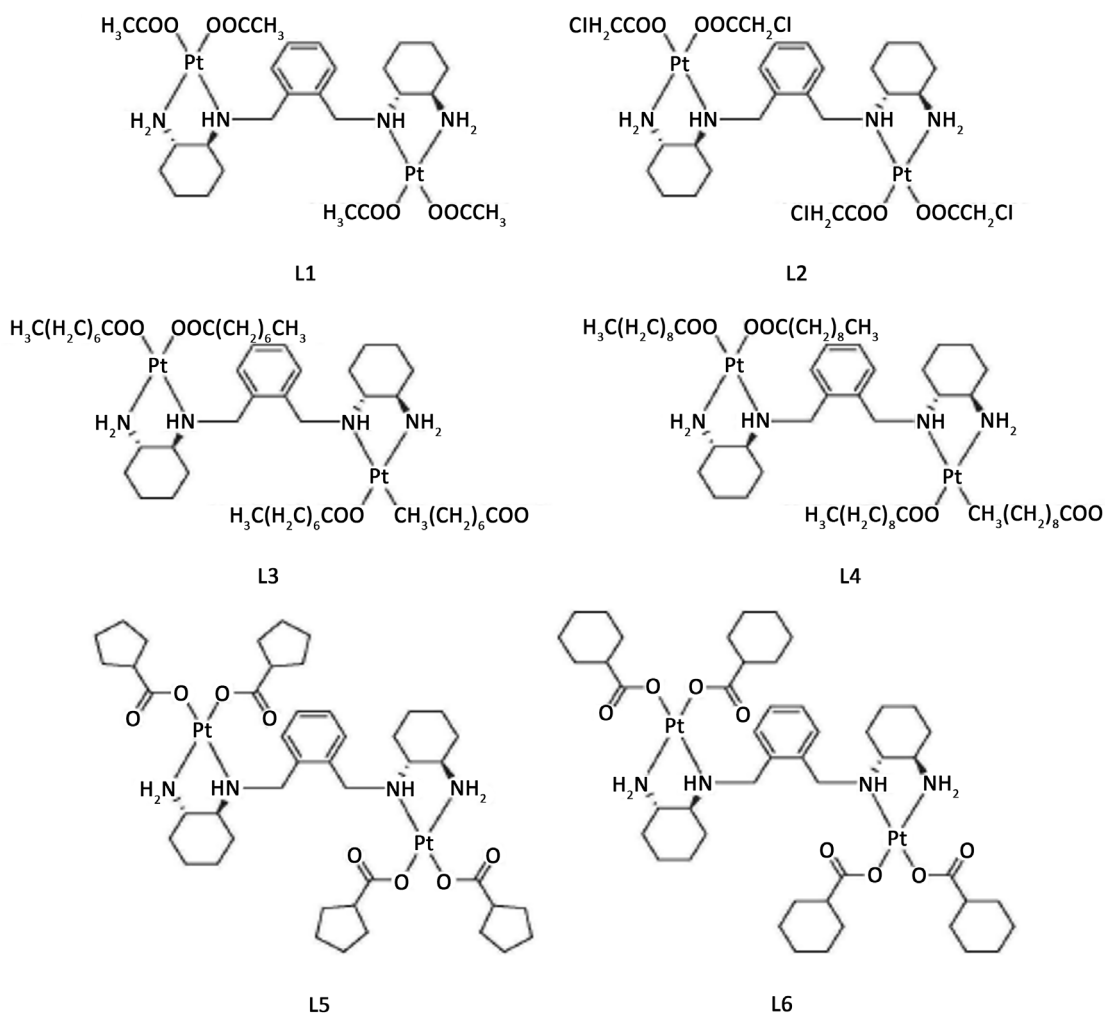
廖小惠等[38]等用顺,顺,顺,顺 - 环戊烷-1,2,3,4-四甲酸和邻苯二胺为原料, 合成了顺,顺,顺,顺-2,2',2'',2'''-环戊烷四苯咪唑(cttb)还有双核 Zn 配合物  $[Zn_2(cttb)C_{14}] \cdot DMF$ , 结构图如图 29, 接着用元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱与 X 射线单晶衍射对其结构与性质进行表征, 结果表明该配合物属于三斜晶系,  $P-1$  空间群, 每个中心锌原子与两个氯离子与两个 N 原子配位, 形成四面体几何构型, 最后用 MTT 法进行体外抗肿瘤活性研究, 对配体和锌配合物进行体外抗肿瘤活性筛选, 结果表明锌配合物表现出良好的抗肿瘤活性, 具有潜在的应用价值。

白林奎等[39]以邻二苯甲醛等为原料合成了一种新型的四齿二胺配体, 在此配体基础上合成了系列双核铂配合物, 采用核磁共振氢谱与红外光谱等方法对这些配合物进行表征, 该系列配合物化学结构式如图 30 所示, 通过 MTT 法研究该系列配合物的抗肿瘤活性, 可以看出该系列配合物具有良好的抗癌活性。

Z. Zhang 等[40]合成一种新型双核型水杨醛-甘氨酸席夫碱铜络合物  $[Cu_2(Sal-Gly)_2(H_2O)_2]$ , 并研究了在不同电位范围内铜配合物在玻璃碳电极上的电聚合性能, 当扫描电位达到 1.4 V 时, 这个席夫碱铜配合物修饰电极对抗坏血酸有良好的检测性, 这个检测方法可以用于检测维生素片。



**Figure 29.** The structure diagram of the complex [38]  
**图 29.** 配合物的结构图[38]



**Figure 30.** The structural formula of the complex [39]  
**图 30.** 配合物的结构式[39]

Marcus Frey 等[41]人用已知的缓蚀剂 3-(4-甲基苯甲酰)-丙酸作为配体合成了两个多核金属配合物, 经过研究, 发现这两种配合物有防腐蚀功能。

### 3. 结果与展望

本文首先介绍了席夫碱配体的种类, 由于各学科的综合运用以及席夫碱自身所拥有的特性赋予了以席夫碱配体为基础合成的多核过渡金属配合物巨大的应用潜力; 多核配合物中多核金属离子之间会有一定的协同作用, 具有单核配合物不具备的特性与多样性, 多样的配体、多样性的席夫碱配体与各种过渡金属离子的结合, 就像是排列组合, 可以合成的配合物数目巨大, 这会推动多核配合物向更加多元化的方向发展, 相信其会发展的丰富多彩, 巨大的潜力也会随着科学的发展被不断开发。

### 基金项目

江苏省高校自然科学基金(NO. 19KJB430030)和南通市科技项目(NO. JC2020130, JC2020133, JC2020134)资助。

### 参考文献

- [1] 游效曾, 孟庆金, 韩万书. 配位化学进展[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 17-28.
- [2] 李晓腾. 自组装多核过渡金属配合物的合成[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安石油大学, 2016.
- [3] 周亚芳. 席夫碱功能化的金属配位聚合物的合成、表征及其性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海师范大学, 2019.
- [4] 王涛, 李建章, 魏磊, 胡伟, 程杰, 向珍. 氮杂冠醚取代单 Schiff 碱过渡金属配合物催化氧化对二甲苯研究[J]. 化学研究与应用, 2012, 24(7): 1125-1129.
- [5] Saeid, M., Azadeh, A. and Abbas, T. (2012) Synthesis, Characterization and Electrochemical Study of Synthesis of a New Schiff Base ( $H_2cddi^t$ butsalen) Ligand and Their Two Asymmetric Schiff Base Complexes of Ni(II) and Cu (II) with NN'OS Coordination Spheres. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **97**, 1033-1040. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.07.091>
- [6] Fazal, R., Khalid, Z. and Muhammad, T. (2020) Synthesis, *in Vitro* Alpha-Glucosidase Inhibitory Potential of Benzimidazole Bearing Bis-Schiff Bases and Their Molecular Docking Study. *Bioorganic Chemistry*, **94**, Article ID: 103394. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103394>
- [7] Maryam, A., Hassan, K., Amir, S., Bayat, M., Hosseinzadeh, L., Amiri Rudbari, H., *et al.* (2019) Coordination Chemistry of Some New Mn(II), Cd(II) and Zn(II) Macrocyclic Schiff Base Complexes Containing a Homopiperazine Head Unit. Spectral, X-Ray Crystal Structural, Theoretical Studies and Anticancer Activity. *Inorganica Chimica Acta*, **490**, 294-302. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.12.046>
- [8] 王静, 卢荣, 朱路群, 胡春梅, 吕兴强. 不对称双席夫碱 Ni 配合物催化环己烯环氧化[J]. 化工技术与开发, 2017, 46(9): 5-10.
- [9] 李运彤, 董婧雯, 芦瑶, 谷易桐, 商超男, 刘芙蓉, 等. 基于双席夫碱配体的两个锰(III)配合物的合成、晶体结构和抑制脲酶活性[J]. 无机化学学报, 2018, 34(6): 1192-1198.
- [10] 赵同. 新型双核过渡金属配合物的合成及催化性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 齐鲁工业大学, 2015.
- [11] 朱挺. 基于柔性席夫碱配体的过渡金属-稀土多核金属配合物的合成及发光性能研究[D]: [硕士学位论文]. 温州: 温州大学, 2018.
- [12] 王诗晴. 含席夫碱配体过渡金属——多核稀土配合物的构筑及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 温州: 温州大学, 2017.
- [13] Chen, X., Li, Z., Wei, R.J., Li, B., Zhang, T.-L. and Tao, J. (2015) Template Controlled Synthesis of Cluster-Based Porous Coordination Polymers: Crystal Structure, Magnetism and Adsorption. *New Journal Chemistry*, **39**, 7333-7339. <https://doi.org/10.1039/C5NJ01417D>
- [14] Zhao, X.Q., Bao, D.X., Wang, J., Deng, M.-Q., Luo, D.B. and Li, Y.-C. (2015) Two High-Nuclearity Homo-/Hetero-Metallic Magnetic Materials Based on a Tripodal Alcohol. *Polyhedron*, **102**, 490-495. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.10.025>



- [15] Zhao, X.Q., Wang, J., Bao, D.X., Xiang, S. and Luo, D.-B. (2015) A High-Nuclearity [Cu<sub>6</sub>Cd<sub>4</sub>] Antiferromagnet with a Supertetrahedral Configuration. *Inorganic Chemistry Communications*, **62**, 77-80. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.10.028>
- [16] Rechkemmer, Y., Breitoff, F.D., van der Meer, M., Atanasov, M., Hakl, M., Orlita, M., *et al.* (2016) A Four-Coordinate Cobalt(II) Single-Ion Magnet with Coercivity and a Very High Energy Barrier. *Nature Communications*, **7**, Article No. 10467. <https://doi.org/10.1038/ncomms10467>
- [17] Gong, T., Yang, X., Fang, J.J., Sui, Q., Xi, F.-G. and Gao, E.-Q. (2017) Distinct Chromic and Magnetic Properties of Metal-Organic Frameworks with a Redox Ligand. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 5503-5512. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15540>
- [18] Wang, J.W., Chen, C., Li, Y.J., Luo, Y.-H. and Sun, B. (2018) N-Donor Ligands-Directed Coordination of Zn-Azido Complexes. *Inorganica Chimica Acta*, **469**, 424-430. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.09.064>
- [19] Wang, J., Zhao, X.Q., Wang, N. and Li, Y.-C. (2015) Syntheses, Structures, and Photoluminescence of Three Cadmium(II) Coordination Complexes Based on Pyridine-2,6-Dicarboxylic Acid and a Derivative. *Journal of Coordination Chemistry*, **68**, 904-915. <https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1011145>
- [20] Suh, M.P., Park, H.J., Prasad, T.K. and Lim, D.-W. (2012) Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, **112**, 782-835. <https://doi.org/10.1021/cr200274s>
- [21] Wang, M., Wang, P., Li, C., Li, H. and Jin, Y. (2018) Boosting Electrocatalytic Oxygen Evolution Performance of Ultrathin Co/Ni-MOF Nanosheets via Plasmon-Induced Hot Carriers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 37095-37102. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b13472>
- [22] Wang, M., Xu, C., Li, C. and Jin, Y. (2019) Self-Supporting MOF-Derived CoNi@C-Au/TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Z-Scheme Heterocatalysts for Plasmon-Enhanced High-Efficiency Full Water Splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 19704-19708. <https://doi.org/10.1039/C9TA07776F>
- [23] Wang, J.W., Liu, W.J., Zhong, D.C. and Lu, T.-B. (2019) Nickel Complexes as Molecular Catalysts for Water Splitting and CO<sub>2</sub> Reduction. *Coordination Chemistry Reviews*, **378**, 237-261. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.12.009>
- [24] 林军奇. 基于过渡金属钴、铜、镍的配合物催化水氧化的研究[D]: [博士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2019.
- [25] 马永钧. 含铜、钨金属杂多核氧桥混配聚合物化学修饰铂电极的电催化与分析应用[D]: [博士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2012.
- [26] 王晶. 多核金属有机配合物的组装及催化性质研究[D]: [博士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [27] 张瑞莲. 阴离子诱导的 3d-4f 多核配合物的发光及催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2018.
- [28] 高国淑. 酰胺类稀土配合物的合成及催化二氧化碳转化的研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2019.
- [29] 刘露. 氮杂环类/羧酸类配体构筑的配合物的结构及性能研究[D]: [博士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2015.
- [30] 李丽红. 基于萘二酚的双 Salamo 型金属配合物合成、结构、荧光及催化活性研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2017.
- [31] 张羽嘉, 陈霞. 基于希夫碱配体的线型三核过渡金属配合物的合成、晶体结构及磁性性质研究[J]. *化学研究与应用*, 2018, 30(10): 1691-1696.
- [32] 李一鸣. 低核 4f、高核 3d-4f 配合物的合成及性质表征[D]: [硕士学位论文]. 淮北: 淮北师范大学, 2018.
- [33] 谢齐威, 崔爱莉, 寇会忠. 酚氧桥联多核铜(II)配合物的合成、结构和磁性[J]. *无机化学学报*, 2015, 31(9): 1798-1804.
- [34] 刘盼盼. 新型酰胺类 Salen 型配体及其配合物的合成、结构及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2016.
- [35] 侯丽新, 贾虎生, 郝玉英, 王华, 陈柳青, 刘旭光, 等. 水杨醛缩邻苯二胺合锌的合成、表征及发光特性[C]//中国仪器仪表学会仪表材料分会. 全国功能材料学术年会专辑: 2006 年卷. 2006: 52-55.
- [36] 李宗萍. 基于刚性邻香兰素类配体及柔性席夫碱的多核金属配合物的合成及发光性质研究[D]: [硕士学位论文]. 温州: 温州大学, 2016.
- [37] 孙雯. 基于 1,2,3-苯三甲酸衍生物过渡金属配合物的合成及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 镇江: 江苏大学, 2018.
- [38] 廖小惠, 潘荣楷, 郭钺甜, 梁颖锶, 刘生桂. 一个双核锌配合物[Zn<sub>2</sub>(cttb)Cl<sub>4</sub>]·DMF 的合成、结构和抗肿瘤活性[J]. *化学研究与应用*, 2020, 32(3): 379-385.
- [39] 白林奎. 含 DNA 嵌入基团的手性双核铂配合物的合成、表征及抗肿瘤活性的研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.

- 
- [40] Zhang, Z., Li, X., Wang, C., Zhang, C., Liu, P., Fang, T., Xiong, Y. and Xu, W. (2012) A Novel Dinuclear Schiff-Base Copper(II) Complex Modified Electrode for Ascorbic Acid Catalytic Oxidation and Determination. *Dalton Transactions*, **41**, 1252-1258. <https://doi.org/10.1039/C1DT11370D>
- [41] Marcus, F.D., Steven, G.H., Jeremy, M.H., Nation, D.A., Parsons, S., Tasker, P.A., *et al.* (2000) Elucidating the Mode of Action of a Corrosion Inhibitor for Iron. *Chemistry—A European Journal*, **6**, 1407-1415. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(20000417\)6:8%3C1407::AID-CHEM1407%3E3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(20000417)6:8%3C1407::AID-CHEM1407%3E3.0.CO;2-K)