

## 特约综述



赵卓, 博士, 教授, 博士生导师, 安徽省杰青, 宝钢优秀教师, 荷兰代尔夫特理工大学访问学者。现任安徽工业大学冶金工程学院副院长, 兼任中国有色金属学会理事、《安徽工业大学学报(自然科学版)》编委、*Rare Metals* 与《稀有金属》青年编委。长期从事战略金属高效分离提取与资源循环研究, 主持国家自然科学基金项目3项、安徽省重点研发计划1项、企业产学研项目15项。在 *Chem Eng J*, *J Hazard Mater*, *J Clean Prod*, *Hydrometallurgy* 等期刊发表学术论文60余篇; 获授权国家发明专利30余项; 获省部级科技进步奖3项, 其中作为第一完成人获2022年安徽省自然科学二等奖——“基于分子识别的典型战略稀贵金属分离提取方法”。

## 冠醚与铂/钯配合物的构建策略研究进展

熊延杭, 蔡 澳, 李梦阳, 徐 亮, 杨 成, 田勇攀, 赵 卓

(安徽工业大学 冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

**摘要:** 冠醚作为第一代超分子主体, 具有可选择性识别配位的柔性腔穴, 被广泛作为基础单元构筑超分子配合物。在众多冠醚超分子配合物中, 冠醚与中心原子(Pt或Pd)构建的各类型配合物在响应材料、抗癌药物和催化材料等领域被广泛应用。目前, 已开发多种冠醚与中心原子构建的超分子配合物, 主要包括离子对型配合物、中性分子配合物以及冠醚环外配位配合物等。依赖冠醚腔穴与离子或中性分子间丰富的配位形式, 通过离子偶极和氢键等多种相互作用构筑的配合物展现出多种组装策略。本文从组装策略方面综述冠醚与中心原子构建配合物的结构特征, 分析配合物的组装驱动力, 总结和归纳冠醚与中心原子形成配合物的构建规律。最后, 对冠醚和中心原子组成的离子对型配合物、中性分子配合物和冠醚环外配位配合物的构建策略给出建议, 并对其在超分子组装领域的发展趋势进行展望, 即以简单配合物作为构建单元, 可控组装在催化、响应和吸附材料等领域具有潜在应用价值的如轮烷、锁烃、MOF等新型功能化配合物。

**关键词:** 冠醚; 铂; 钯; 配合物; 超分子; 组装策略

**中图分类号:** O 641.4 **文献标志码:** A **doi:** 10.12415/j.issn.1671-7872.23180



## Research Progress on Construction Strategies of Crown Ether and Platinum/Palladium Complexes

XIONG Yanhang, CAI Ao, LI Mengyang, XU Liang, YANG Cheng, TIAN Yongpan, ZHAO Zhuo

(School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China)

收稿日期: 2023-12-11

基金项目: 安徽省自然科学基金杰青项目(2108085J26); 安徽省重点研究与开发计划项目(2022n07020004); 中国博士后科学基金项目(2022M720189)

作者简介: 熊延杭(1997—), 男, 安徽金寨人, 博士生, 主要研究方向为超分子萃取剂的开发及对铂族金属高效提取。

通信作者: 赵卓(1979—), 男, 河南南阳人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为稀贵金属超分子化学分离提取与资源循环。

引文格式: 熊延杭, 蔡澳, 李梦阳, 等. 冠醚与铂/钯配合物的构建策略研究进展[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2024, 41(1):1-17.

**Abstract:** Crown ether, as the first generation of supramolecular hosts, is widely used as a fundamental building block for constructing supramolecular complexes due to its flexible cavity with selective recognition and coordination. Among the supramolecular complexes of crown ether, various types of complexes constructed by crown ether and central atom (Pt or Pd) are widely used in the fields of response materials, anticancer drugs, and catalytic materials. At present, researchers have developed a variety of supramolecular complexes constructed by crown ethers and central atoms, including ion-pair complexes, and neutral molecular complexes, crown ether exocyclic coordination complexes. Relying on the rich coordination forms between crown ether cavities with ions or neutral molecules, the complexes constructed by various interactions such as ionic dipoles and hydrogen bonds show a variety of assembly strategies. In this paper, the structural characteristics of the complexes constructed by crown ether and central atom were reviewed from the aspect of assembly strategy, and the assembly driving force of the supporting complexes was analyzed. The construction rules of the complexes formed by crown ether and central atom were summarized. Finally, the construction strategies of ion-pair complexes, neutral molecular complexes, and crown ether exocyclic coordination complexes composed of crown ether and central atom were proposed, and their development trends in the field of supramolecular assembly were forecasted, that is, using simple complexes as building units, controllable assembly of new functional complexes such as rotaxane, catenanes, MOF and so on, and has potential applications in the fields of catalysis, response and adsorption materials.

**Keywords:** crown ether; platinum; palladium; complexes; supramolecular; assembly strategy

冠醚(CE)作为第一代超分子主体,具有柔性腔穴和给体原子,能够与多种金属离子、有机阳离子以及中性分子识别配位,被广泛作为构建单元用于组装超分子配合物<sup>[1-3]</sup>。在众多冠醚作为主体分子参与构建的配合物中,以铂或钯作为中心原子组装的主-客体配合物在响应材料<sup>[4-5]</sup>、抗癌药物<sup>[6]</sup>和催化材料<sup>[7]</sup>等领域被广泛应用。

与冠醚和碱金属构建的经典配合物不同的是,冠醚腔穴中的硬碱给体O原子难以直接与软酸类的中心原子(Pt和Pd)形成稳固的配位键。因此,学者们在冠醚与中心原子单元间连接方式和主体分子结构设计等方面对组装策略展开广泛尝试<sup>[8-9]</sup>。迄今为止,围绕冠醚与中心原子构建配合物的方法主要包括3种:根据软酸类中心原子易与各类配体形成络合阴离子的特点,针对性地在冠醚分子腔穴中引入客体单元形成络合阳离子,协同构建离子对型配合物;中心原子与配体形成中性分子片段,通过配体与主体分子、桥联分子间的氢键相互作用组装为中性分子配合物;在冠醚环外负载含有软碱给体的功能化官能团,使得中心原子在环外与给体原子直接配位构建冠醚环外配位配合物。近年,利用这些组装方法,大量由冠醚与中心原子共同构建的新型复杂功能化超分子配合物被成功制备<sup>[10]</sup>。然而对于这些超分子配合物中冠醚分子的结构特点和配合物单元间的相互作用形式仍缺乏充分了解。基于此,综述冠醚与中心原子(Pt和Pd)形成配合物的普适性构

筑策略,展望基于冠醚与中心原子组装的超分子配合物的未来发展前景,以期提高新型功能化冠醚配合物结构设计与合成的可控性与预见性,进一步推广冠醚与铂/钯配合物在超分子组装材料领域的应用。

## 1 冠醚与中心原子(Pt和Pd)的离子对型配合物

在冠醚与中心原子(Pt和Pd)构建的离子对型配合物中,冠醚与金属阳离子( $M^+$ )或水合阳离子( $H_3O^+$ )依靠离子-偶极或氢键相互作用构建络合阳离子,中心原子与配体构建络合阴离子,再通过离子对片段间的相互作用完成组装。图1为冠醚与中心原子构建的离子对型配合物的结构形式。这些离子对型配合物可分为三类:冠醚环与金属阳离子配位构成 $[CE \cdot M]^+$ ,与中心原子的络合阴离子通过 $[M^+ \cdots X]$ ( $X=Cl, N, O, F$ )相互作用构建的离子对型配合物;冠醚环与水合阳离子配位构成 $[CE \cdot H_3O]^+$ ,与中心原子组成的络合阴离子通过氢键作用构建的离子对型配合物;冠醚与氨基配体配位构建的简单离子对型配合物,以及拓展出的轮烷、锁烃和MOF等复杂离子对型超分子配合物。这些离子对型配合物在Zeise盐型配合物的合成<sup>[11]</sup>、光化学制氢催化剂<sup>[12]</sup>、双金属纳米颗粒前驱体的制备<sup>[13]</sup>、去氟功能化偶联反应<sup>[14]</sup>、烯烃聚合催化剂<sup>[15-17]</sup>、 $CO_2$ 气体选择性吸附<sup>[18]</sup>以及硝酸溶液中多核铂(IV)配合物的固态分离<sup>[19]</sup>等方面得到广泛应用。

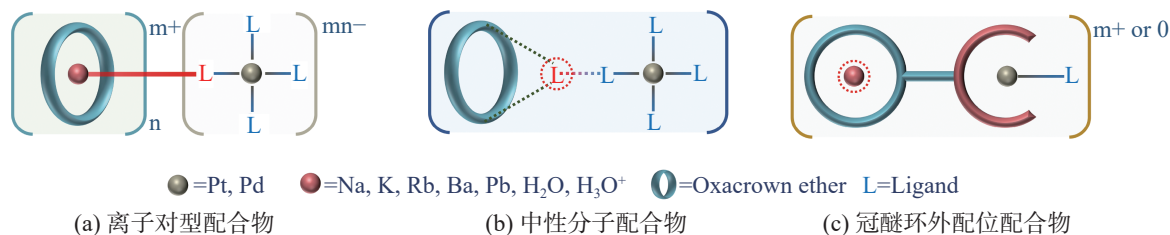


图1 冠醚与中心原子 (Pt 或 Pd) 构建的配合物结构形式

Fig. 1 Complexes constructed by crown ether and central atom (Pt or Pd)

### 1.1 [M<sup>+</sup>⋯Cl] 相互作用构建离子对配合物

在众多冠醚与中心原子构筑的离子对配合物中,以 Cl 原子和有机配体协同构建 Pt(II) 和 Pd(II) 的络合阴离子,冠醚与 K<sup>+</sup>形成的络合阳离子片段,再通过 [K<sup>+</sup>⋯Cl] 相互作用组装为 1:1 和 2:1 型(络合阳离子:络合阴离子)离子对配合物最普遍。1995 年 Steinborn 等<sup>[20]</sup>首次报道了以 Zeise 盐和 18-冠-6 为原料制备得到含有炔烃配位的配合物 [K(18C6)][Pt(MeC≡CMe)Cl<sub>3</sub>] (**1**) 和 [K(18C6)][Pt(EtC≡CEt)Cl<sub>3</sub>] (**2**)。如图 2 所示,在这两种配合物中,由于炔烃 C 原子和 Cl 原子参与配位,络合阴离子片段的中心原子 Pt 均呈现配位数为 5 的平面正方形结构,并通过 [K<sup>+</sup>⋯Cl] 相互作用与 [K(18C6)]<sup>+</sup>络合阳离子连接构成稳定的 1:1 型离子对结构。如表 1 所示,近年,一系列以 Zeise 盐型化合物为原料构建的冠醚与 Pt(II) 的 1:1 型离子对配合物被成功合成<sup>[11, 21-23]</sup>。如图 2 所示,在这些离子对配合物中,受限于 Zeise 盐中炔烃配体的空间位阻作用,所有的炔烃配体均远离 [K(18C6)]<sup>+</sup>一侧排布,使得络合阴离子中的 Cl 原子充分暴露于络合阳离子平面,形成连接络合阴阳离子片段的 [K<sup>+</sup>⋯Cl] 相互作用。这种依托 Zeise 盐中 Cl 原子与冠醚环中的 K<sup>+</sup>之间的相互作用构建离子对配合物的方法,克服了中心软酸类 Pt 原子难以

与冠醚分子直接键合配位的难题,为冠醚与中心原子形成大环配合物提供了一种高效的合成策略。此外,在其他非 Zeise 盐型的铂络合阴离子构建的 1:1 型离子对配合物中也观察到了 [K<sup>+</sup>⋯Cl] 相互作用,如 Konkol 等<sup>[24]</sup>报道了含有 2-苯基吡啶配体 (ppy) 的离子对配合物 [K(18C6)][Pt(ppy)Cl<sub>2</sub>]·0.5(H<sub>2</sub>O) (**12**)。Kobayashi 等<sup>[12]</sup>以 [K(18C6)]<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] 为原料与吡啶 (Py) 发生配体交换反应也成功制备了具有相似结构的 1:1 型离子对配合物 [K(18C6)][Pd(Py)Cl<sub>3</sub>] (**13**)。在 **13** 中,吡啶配体中的 N 原子与中心 Pd(II) 配位,形成四配位的平面正方形结构,络合阴阳离子片段间通过对称的 [K<sup>+</sup>⋯Cl] 相互作用连接,表明这种 [K<sup>+</sup>⋯Cl] 相互作用在构建冠醚与 Pd(II) 的离子对配合物时同样适用。值得注意的是,在部分此类 1:1 型离子对配合物中,这种用于稳固连接络合阴阳离子片段的 [K<sup>+</sup>⋯Cl] 相互作用存在,也为多维度晶体结构的组装提供了必要的支撑。如在配合物 [K(18C6)][PtCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] (**14**) 和 [K(18C6)][Pt(HOBT)(OBT)Cl<sub>2</sub>] (**15**) (HOBT:1-羟基苯并三唑) 中<sup>[25-26]</sup>,络合阴离子与 [K(18C6)]<sup>+</sup>片段之间通过循环排布的 [K<sup>+</sup>⋯Cl] 相互作用键合形成了 1D 链状的大环配合物结构,进一步拓展了利用 1:1 型离子对配合物构建多维超分子结构的方法。

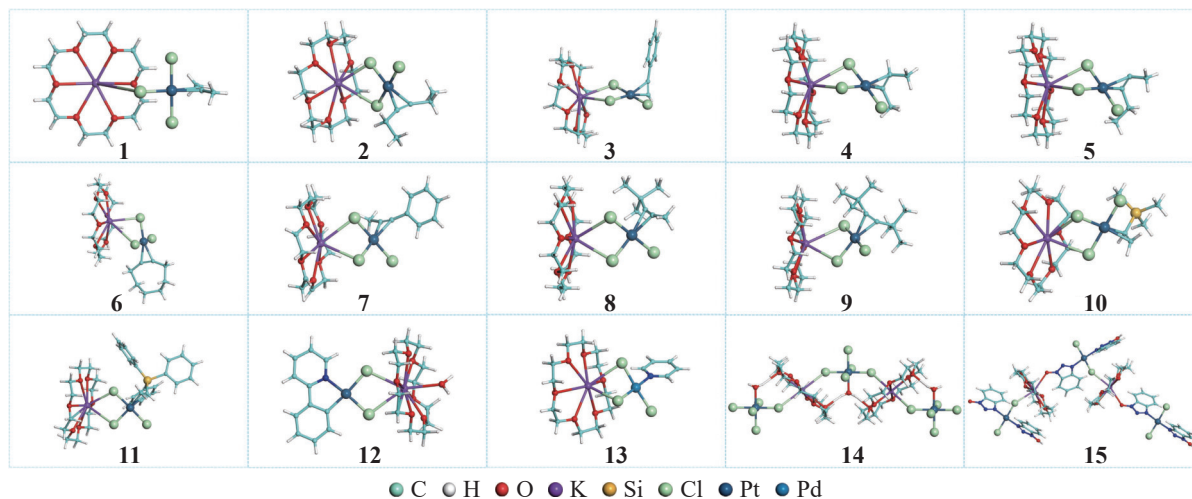
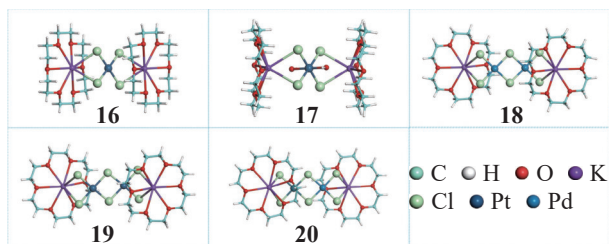
图2 [K(18C6)]<sup>+</sup>与铂或钯络合阴离子组成的 1:1 型离子对配合物的晶体结构Fig. 2 Crystal structures of ion-pair complexes consist of [K(18C6)]<sup>+</sup> and platinum or palladium complex anions with 1:1

表1 冠醚与 Zeise 盐型配体组成的离子对型配合物

Tab. 1 Ionic pair complexes composed of crown ethers and Zeise salt ligands

编号	配合物	文献
1	[K(18C6)][Pt(MeC≡CMe)Cl <sub>3</sub> ]	[20]
2	[K(18C6)][Pt(EtC≡CEt)Cl <sub>3</sub> ]	
3	[K(18C6)][Pt(Ph≡CD)Cl <sub>3</sub> ]	[21]
4	[K(18C6)][Pt(MeCH=CHMe)Cl <sub>3</sub> ]	[22]
5	[K(18C6)][Pt(EtCH=CHMe)Cl <sub>3</sub> ]	
6	[K(18C6)][Pt(COC)Cl <sub>3</sub> ]	[11]
7	[K(18C6)][Pt(tBuC≡tBu)Cl <sub>3</sub> ]	
8	[K(18C6)][Pt(PhC≡CMe)Cl <sub>3</sub> ]	
9	[K(18C6)][Pt(tBuC≡CMe)Cl <sub>3</sub> ]	
10	[K(18C6)][PtCl <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> =CHSiMe <sub>3</sub> )]	
11	[K(18C6)][PtCl <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> =CHSiPh <sub>3</sub> )]	

图3为18-冠-6与中心原子的络合阴离子构成的典型2:1型离子对配合物结构,主要包括[K(18C6)<sub>2</sub>][PtCl<sub>4</sub>] (16), [K(18C6)<sub>2</sub>][PtCl<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>] (17), [K(18C6)<sub>2</sub>][Pd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] (18), [K(18C6)<sub>2</sub>][Pt<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] (19)和[K(18C6)<sub>2</sub>][Pd<sub>1.43</sub>Pt<sub>0.57</sub>Cl<sub>6</sub>] (20)等<sup>[13, 27-29]</sup>。这些通过[K<sup>+</sup>⋯Cl]相互作用构建的2:1型离子对配合物均采用三明治结构进行排布,以[K(18C6)]<sup>+</sup>络合阳离子构成对称的冠醚环平面平行排布,由Cl原子等给体原子参与配位的铂或钯的络合阴离子通过[K<sup>+</sup>⋯Cl]相互作用被固定于2个平面的对称中心。然而,为了保证大环离子对配合物结构的稳定性,针对四配位平面正方形和六配位正八面体结构的2种络合阴离子,[K(18C6)]<sup>+</sup>片段在2种配合物中分别采用平行位错和完全平行2种排布方式。这种依托[K<sup>+</sup>⋯Cl]相互作用组装2:1型夹心结构的方法为离子对配合物构建提供了一种新的合成策略。

图3 [K(18C6)]<sup>+</sup>与铂或钯络合阴离子组成的2:1型离子对配合物的晶体结构Fig. 3 Crystal structures of ion-pair complexes consist of [K(18C6)]<sup>+</sup> and platinum or palladium complex anions with 2:1

### 1.2 [M<sup>+</sup>⋯N]相互作用构建的离子对型配合物

通过配体中的N原子与冠醚环中金属离子建立的[M<sup>+</sup>⋯N]相互作用连接络合阴阳离子片段,可构建复杂多样的多维离子对配合物,该组装策略也

得到了化学家们的青睐。在这一类离子对型配合物中,最常见的络合阴离子配体包括共轭配体1,2-二氰乙烯-1,2-二硫酯(mnt),1,1-二氰乙烯-2,2-二硫酯(i-mnt)和硫氰根配体(SCN)等。这些配体的两端分别含有给体N原子和S原子,中心原子通常在软碱类S原子一端直接键合配位构建平面正方形络合阴离子单元,配体中N原子一端则与冠醚腔穴中的金属阳离子形成[M<sup>+</sup>⋯N]相互作用,完成多维配合物的组装。

在由[M<sup>+</sup>⋯N]相互作用连接形成的0D离子对型配合物方面,以Sellin等<sup>[30]</sup>和Kong等<sup>[31]</sup>制备的[K(18C6)<sub>2</sub>][Pt(CN)<sub>4</sub>] (21)和[Pb(18C6)(SCN)<sub>2</sub>][Pd(SCN)<sub>4</sub>] (22)最具代表性。如图4所示,在这2种配合物中,具有平面正方形结构的四配位络合阴离子置于2个络合阳离子中心形成三明治结构,络合阴阳离子间的[M<sup>+</sup>⋯N]相互作用成为保持结构稳定的关键。

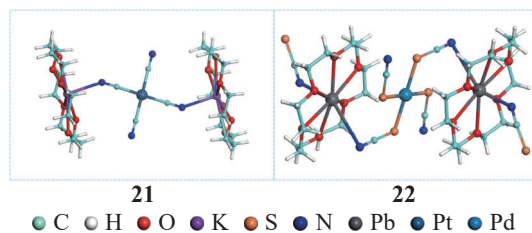


图4 离子对型配合物21~22的晶体结构

Fig. 4 Crystal structures of ion-pair complexes 21-22

近年,多种通过[M<sup>+</sup>⋯N]相互作用构建1D链状结构的离子对型配合物也被成功组装合成。在这些配合物中,围绕18-冠-6和15-冠-5衍生物作为络合阳离子的主体分子进行了大量的尝试。如图5所示,Long等<sup>[32]</sup>以苯并15-冠-5(B15C5)与Na<sup>+</sup>形成络合阳离子片段,协同[Pd(i-mnt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>片段组成1D链状离子对型配合物[Na(B15C5)<sub>2</sub>][Pd(i-mnt)<sub>2</sub>] (23),Na<sup>+</sup>与桥联阴离子配体i-mnt中的给体N原子间额外的[Na<sup>+</sup>⋯N]相互作用成为支撑链状组装的驱动力。这种构建1D链状结构的方法也被广泛拓展至其他相似冠醚衍生物与中心原子组装的超分子结构中,如配合物(24)~(33)<sup>[33-39]</sup>。表2为这些离子对型1D链状超分子结构的化学组成。由表可看出,络合阴离子片段中不同配体对配合物的1D构型影响并不明显,冠醚衍生物与金属离子形成络合阳离子的构象差异是引起这类离子对配合物堆积状态差异化的关键因素。如具有较大空间位阻、椅型构象的二环己基18-冠-6(DC18C6-B)参与构建配合物[K(DC18C6-B)<sub>2</sub>][Pd(i-mnt)<sub>2</sub>] (33)时,更易于组装成不同于传统单链形式的双链并联合合物结构。

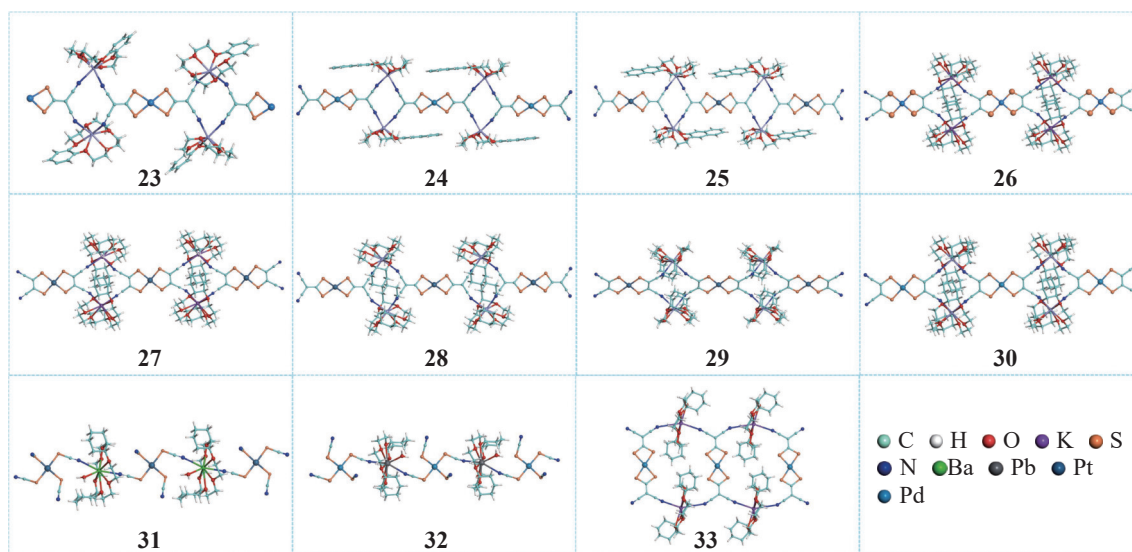


图5 1D 链状离子对型配合物 23~33 的晶体结构

Fig. 5 1D chain crystal structures of ion-pair complexes 23~33

表 2  $[M^+\cdots N]$  相互作用构建的冠醚与中心原子 (Pt 或 Pd) 的 1D 离子对型配合物Tab. 2 1D ion-pair complexes of crown ethers with platinum or palladium constructed by  $[M^+\cdots N]$  interactions

编号	配合物	文献
23	$[\text{Na}(\text{B}15\text{C}5)]_2[\text{Pd}(\text{i-mnt})_2]$	[32]
24	$[\text{Na}(\text{N}15\text{C}5)]_2[\text{Pd}(\text{i-mnt})_2]$	[33]
25	$[\text{Na}(\text{N}15\text{C}5)]_2[\text{Pt}(\text{i-mnt})_2]$	[34]
26	$[\text{K}(\text{DC}18\text{C}6-\text{A})]_2[\text{Pd}(\text{mnt})_2]$	[35]
27	$[\text{K}(\text{DC}18\text{C}6-\text{A})]_2[\text{Pt}(\text{mnt})_2]$	[35]
28	$[\text{K}(\text{DC}18\text{C}6-\text{A})]_2[\text{Pt}(\text{i-mnt})_2]$	[36]
29	$[\text{K}(\text{DC}18\text{C}6-\text{A})]_2[\text{Pt}(\text{i-mnt})_2]$	[37]
30	$[\text{Na}(\text{DC}18\text{C}6-\text{A})]_2[\text{Pt}(\text{mnt})_2]$	[37]
31	$[\text{Ba}(\text{DC}18\text{C}6-)(\text{H}_2\text{O})][\text{Pt}(\text{SCN})_4]$	[38]
32	$[\text{Pb}(\text{DC}18\text{C}6-)(\text{H}_2\text{O})][\text{Pd}(\text{SCN})_4]$	[39]
33	$[\text{K}(\text{DC}18\text{C}6-\text{B})]_2[\text{Pd}(\text{i-mnt})_2]$	[36]

除了通过重复连接的  $[M^+\cdots N]$  相互作用构建 1D 链状结构外, 其他中性分子 (如水分子) 也可作为桥联片段, 承担连接相邻络合阳离子片段的任务。如图 6 所示, 在配合物  $[\text{K}(\text{18C}6)(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Pd}(\text{SeCN})_4]$  (34) 和  $[\text{Na}(\text{B}18\text{C}6)(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$  (35) 中<sup>[40-41]</sup>, 络合阴离子的 SeCN 和 SCN 配体与冠醚环中的  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  通过  $[M^+\cdots N]$  相互作用连接, 而相邻的阳离子片段则以  $\text{H}_2\text{O}$  分子作为桥联配体, 通过  $[M^+\cdots \text{O}]$  和  $[\text{O}_{\text{ce}}\cdots \text{H}_w]$  氢键相互作用连接, 共同引导构建 1D 链状结构。此外, 在含有萘基的冠醚衍生物构建的 1D 链状离子对型配合物  $[\text{Na}(\text{N}15\text{C}5)]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$  (36) 和  $[\text{Na}(\text{N}15\text{C}5)]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$  (37) 中<sup>[42]</sup>, 除了常见的  $[M^+\cdots N]$  相互作用外, 具有引导作用的  $[\pi\cdots\pi]$  相互作用也被用于连接相邻的络合阳离子片段, 这为 1D

链状离子对配合物的构筑提供了一种新的设计理念。而当冠醚分子中的富  $\pi$  电子基团由萘环更换为苯环时,  $[\pi\cdots\pi]$  相互作用则难以支撑相邻络合阳离子之间的连接。此时,  $[M^+\cdots \pi]$  相互作用成为连接和引导相邻络合阳离子片段有序排布的重要动力, 如配合物  $[\text{Na}(\text{DB}18\text{C}6)]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$  (38) 和  $[\text{K}(\text{DB}18\text{C}6)]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$  (39)<sup>[43-44]</sup>。

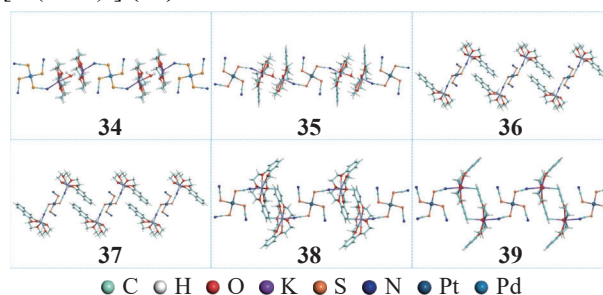


图6 1D 链状离子对型配合物 34~39 的晶体结构

Fig. 6 1D chain crystal structures of ion-pair complexes 34~39

通过  $[M^+\cdots N]$  相互作用连接的 1D 链状结构成功构建为 2D 网状超分子结构的拓展提供了基础。如在 2D 配合物 (如图 7)  $[\text{K}(\text{N}18\text{C}6)]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$  (40),  $[\text{K}(\text{N}18\text{C}6)]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$  (41),  $[\text{K}(\text{N}18\text{C}6)]_2[\text{Pd}(\text{i-mnt})_2]$  (42) 和  $[\text{K}(\text{N}18\text{C}6)]_2[\text{Pt}(\text{i-mnt})_2]$  (43) 中<sup>[33,42]</sup>, 以  $[K^+\cdots N]$  相互作用连接络合阴阳离子片段, 交错排布的  $[K^+\cdots \text{O}]$  相互作用将相邻的络合阳离子片段逐个连接, 首先形成 1D 链状结构。随后, 相邻链中冠醚分子间交错排布富  $\pi$  萘环的  $[\pi\cdots\pi]$  相互作用进一步将链状结构拓展为 2D 网状结构。这种连接相邻链状结构的相互作用通过中性  $\text{H}_2\text{O}$  分子片段完成, 如在配合物  $[\text{Ba}(\text{18C}6)(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  (44) 中<sup>[45]</sup>, 相邻链

间以氰基配体中的 N 原子与 H<sub>2</sub>O 分子间的氢键相互作用交错连接构建了 2D 超分子配合物结构。此外,在更为复杂的 [K(DC18C6-B)]<sub>4</sub>[Pt(mnt)<sub>2</sub>] (45) 中<sup>[46]</sup>,络合阴阳离子交错排布的 2D 网状结构单元的构建依赖于 [K<sup>+</sup>⋯N], [K<sup>+</sup>⋯S] 和 [Pt<sup>+</sup>⋯K<sup>+</sup>] 等多种相互作用。2D 网络结构的成功建立为冠醚与中心原子组装成多维复杂超分子配合物提供了新的合成策略。

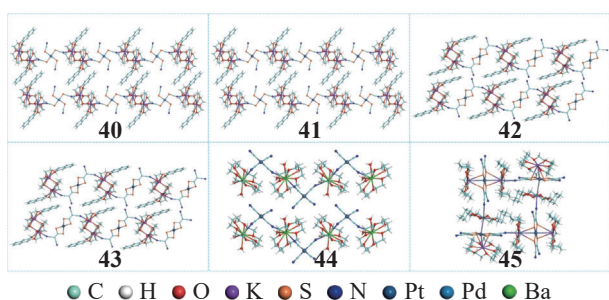


图7 2D 网状离子对型配合物 40-45 的晶体结构

Fig. 7 2D network crystal structures of ion-pair complexes 40-45

### 1.3 [M<sup>+</sup>⋯O] 相互作用构建的离子对型配合物

以络合阴离子中的 O 原子作为给体原子,构建 [K<sup>+</sup>⋯O] 相互作用连接 [K(18C6)]<sup>+</sup>与络合阴离子,形成 1:1 和 2:1 离子对配合物也是一种普遍策略。如图 8 所示, Erhardt 等<sup>[47]</sup>报道了具有独特络合阴离子结构的 1:1 型离子对配合物 [K(18C6)][Pd(O<sub>2</sub>)(C≡N)(PPh<sub>3</sub>)] (46)。在配合物 (46) 中,以三苯基膦配体中的 P 原子、氰根中的 N 原子和 2 个 O 原子作为给体原子与中心 Pd(II) 配位构成 [Pd(O<sub>2</sub>)(C≡N)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>-</sup>络合阴离子。但由于相邻的顺式排布 O 原子配体之间的 [O⋯O] 相互作用的存在,使得中心原子采用不同于平面正方形结构的矩形排布方式。[K(18C6)]<sup>+</sup>络合阳离子与复杂络合阴离子 [Pd(O<sub>2</sub>)(C≡N)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>-</sup>之间则通过 2 个 [K<sup>+</sup>⋯O] 相互作用连接。与配合物 (46) 相似,多种含有给体 O 原子的阴离子配体也被用于构建 [K<sup>+</sup>⋯O] 相互作用以形成离子对配合物。如含有乙酰基配体的配合物 [K(18C6)][Pt(COMe)<sub>2</sub>(B(pz)<sub>4</sub>)] (47) 和乙酸基配体的配合物 [Ba(18C6)][Pd(MeCOO)<sub>4</sub>] (48) 和 [Ba(18C6)(H<sub>2</sub>O)][Pd(MeCOO)<sub>4</sub>] (49)<sup>[18,48]</sup>。这种 [K<sup>+</sup>⋯O] 相互作用也被用于组装多维冠醚与铂的离子对配合物中,如 Vicente 等<sup>[49]</sup>依托这种相互作用构建的 1D 链状结构配合物 [K(18C6)][Pt(CH<sub>2</sub>C(O)Me)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>] (50)。Nefedov 等<sup>[50]</sup>以片状三角形结构的络合阴离子 [Pt<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)]<sup>2-</sup>作为构建单元,以 18-冠-6 与 K<sup>+</sup>或 Ag<sup>+</sup>键合形成的络合阳离子片段,通过 [K<sup>+</sup>⋯O] 相互作用成功构建了多种 1D 和 3D 离子对配合物 [K(18C6)][K(18C6)(HOCH<sub>3</sub>)] [Pt<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O] · H<sub>2</sub>O (51), [Ag<sub>2</sub>(18C6)][Pt<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O] · C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (52) 和 [Ag(18C6)

[Pt<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O] C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (53)。

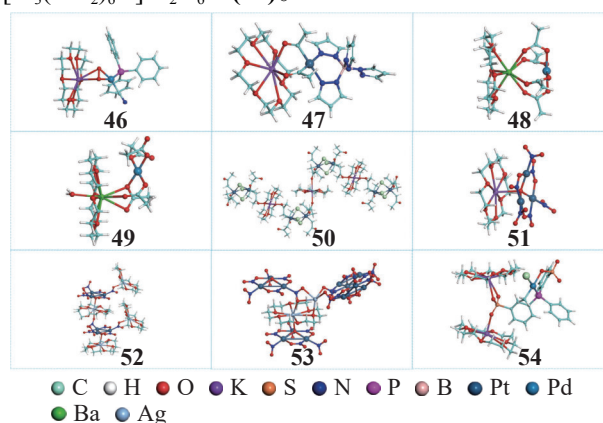


图8 离子对型配合物 46~54 的晶体结构

Fig. 8 Crystal structures of ion-pair complexes 46-54

在以 [K<sup>+</sup>⋯O] 相互作用构建的 2:1 型离子对配合物方面, Anselment 等<sup>[17]</sup>以手性磺酸基膦配体 (TPPTS) 构建的 [Pd(CH<sub>3</sub>)(TPPTS)<sub>2</sub>Cl]<sup>2-</sup>为络合阴离子,和 [K(18C6)]<sup>+</sup>组装了 2:1 型离子对配合物 [K(18C6)]<sub>2</sub>[Pd(CH<sub>3</sub>)(TPPTS)<sub>2</sub>Cl] (54)。TPPTS 配体中磺酸基上的 3 个 O 原子成为构建稳固 [K<sup>+</sup>⋯O] 相互作用的给体。综上, [K<sup>+</sup>⋯O] 相互作用也是构建离子对配合物的一种有效方法。

### 1.4 [M<sup>+</sup>⋯F] 相互作用构建的离子对型配合物

当含有给体 F 原子的络合阴离子配体参与构建离子对配合物时,在络合阴阳离子间建立 [M<sup>+</sup>⋯F] 相互作用是一种普遍的组装策略。以 [K<sup>+</sup>⋯F] 相互作用构建 [K(18C6)]<sup>+</sup>与 Pd(II) 离子对配合物的报道最为常见。Wade-wolfe 等<sup>[14]</sup>在考察 Pd(II) 氟烷基配合物的去氟功能化过程中,制备得到 2 种含有三苯基膦 (PPh<sub>3</sub>) 和 3,5-二氟甲基苯 (3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph) 配体的离子对配合物 [K(18C6)][Pd(PPh<sub>3</sub>)(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph)(CF<sub>2</sub>Ph)Br] (55) 和 [K(18C6)][Pd(PPh<sub>3</sub>)(CF<sub>2</sub>Ph)(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph)Br] (56)。如图 9 所示,在这 2 个配合物中,络合阴离子是以 Br, P, C 作为给体与中心原子 Pd(II) 形成平面正方形结构,络合阴阳离子片段通过 [K<sup>+</sup>⋯F] 及 [K<sup>+</sup>⋯Br] 相互作用保持配合物结构的稳定。Kim 等<sup>[15]</sup>用结构更紧凑的整合磷三氟硼酸盐配体 ((Ph<sub>2</sub>P)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(BF<sub>3</sub>)) 制备得到具有 F, P 整合的络合阴离子,进一步合成得到与配合物 (56) 具有相似结构的离子对配合物 [K(18C6)][Pd((Ph<sub>2</sub>P)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(BF<sub>3</sub>))(CH<sub>3</sub>)Cl] (57), 该配合物也是通过 2 个 [K<sup>+</sup>⋯F] 相互作用将阴阳离子片段紧密结合起来。Gott 等<sup>[16]</sup>以相同的原料制备得到含有丙酮分子参与配位的异构配合物 [K(18C6)(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)][Pd((Ph<sub>2</sub>P)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(BF<sub>3</sub>))(CH<sub>3</sub>)Cl] (58)。与配合物 (57) 相比,额外参与配位的丙酮分子和整合磷三氟硼酸盐络合阴离子分别位于络合阳离子

[K(18C6)]<sup>+</sup>的两侧, 其中丙酮分子、冠醚环中的 O 原子、螯合配体中的 1 个 F 原子与 K<sup>+</sup>共同配位, 更均匀的配体分布使得配合物 (58) 中冠醚环的弯曲程度较 (57) 明显减弱。而螯合磷三氟硼酸盐配体中 F 原子与 K<sup>+</sup>之间的 [K<sup>+</sup>⋯F] 相互作用的减少, 使得螯合磷三氟硼酸盐配体中更多的 F 原子参与构建络合阴离子 [Pd{(Ph<sub>2</sub>P)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(BF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(CH<sub>3</sub>)Cl]<sup>-</sup>, 围绕中心 Pd(II) 原子形成了更为稳定的五配位平面正方形结构。此外, Groux 等<sup>[51]</sup>成功合成了含有硼酸盐螯合功能化配体 L-1 的离子对配合物 [K(18C6)][Pd(L-1)(CH<sub>3</sub>)(P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)] (59)。在配合物 (59) 中, 硼酸盐功能化螯合配体中的 O 原子和 N 原子协同 PMe<sub>3</sub> 和 Me<sub>3</sub> 配体中的 P 原子和 C 原子共同围绕中心 Pd(II) 原子, 构建四配位平面正方形结构的螯合络合阴离子片段, 然后螯合配体中的 -BF<sub>3</sub> 结构的 3 个 F 原子与 [K(18C6)]<sup>+</sup>之间通过 [K<sup>+</sup>⋯F] 相互作用连接。这些案例充分证明使用 [K<sup>+</sup>⋯F] 相互作用构建冠醚与 Pd(II) 离子对配合物的可行性。

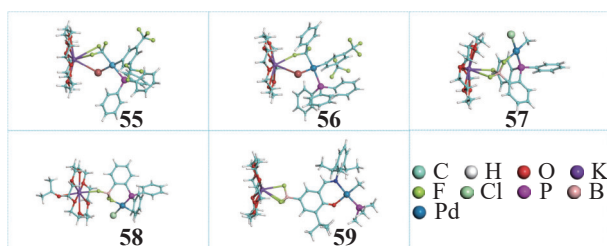


图9 离子对型配合物 55~59 的晶体结构

Fig. 9 Crystal structures of ion-pair complexes 55-59

### 1.5 质子化水分子参与构建的离子对型配合物

除了金属阳离子外, 质子化的水分子 ([H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>) 也被作为一种重要的阳离子氢键客体被用于构建冠醚与中心原子复杂多样的超分子组装结构。通常, [H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>片段与匹配的冠醚腔穴通过 [H<sup>+</sup>⋯O<sub>CE</sub>] 氢键作用构建 [H<sub>3</sub>O(CE)]<sup>+</sup>络合阳离子, 这些质子化的水分被限制在冠醚环的中心, 而中心原子的络合阴离子作为反离子维持配合物的平衡。如图 10 中的离子对型配合物 [(H<sub>3</sub>O)(18C6)]<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] (60), [(H<sub>3</sub>O)(H<sub>2</sub>O)(DB24C8)]<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>I<sub>6</sub>(I<sub>2</sub>)] (61), [(H<sub>3</sub>O)(15C5)]<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O (62) 和 [(H<sub>3</sub>O)(18C6)]<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>][Pt<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>] (63)<sup>[19, 52-54]</sup>。值得注意的是, 质子化的水分子也可作为桥联单元, 通过氢键相互作用构建 1D 链状超分子配合物结构。此时, 体积较小的质子化水分子通常偏离冠醚环中心, 以丰富的氢键网络连接冠醚分子及络合阴离子。如在 Steinborn 等<sup>[55]</sup>制备的多元链状配合物 [(H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>)(18C6)][PtCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]·(18C6)·2H<sub>2</sub>O (64) 中, 水分子和 [H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>作为氢键桥联单元在冠醚分子与 [PtCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup>络合阴离子间构建

了多重稳固的氢键网络, 这些氢键网络结构进一步组装为复杂的 1D 链状超分子配合物。这种由 [H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>氢键相互作用参与构建的 1D 链状结构也在 Topchiyan 等<sup>[54]</sup>制备的配合物 [(H<sub>3</sub>O)(15C5)]<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (65) 中被发现, 以 [H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>搭建的 [H<sup>+</sup>⋯O<sub>CE</sub>] 氢键作用将两个冠醚分子对称锁定以构成络合阳离子片段, 而冠醚分子与阴离子配体的 [O<sup>-</sup>⋯H<sub>CE</sub>] 氢键相互作用驱动了链状结构的组装。这种通过质子化的水分子与冠醚间的氢键作用组装络合阳离子片段, 为离子对配合物的构建提供一种新的设计理念。

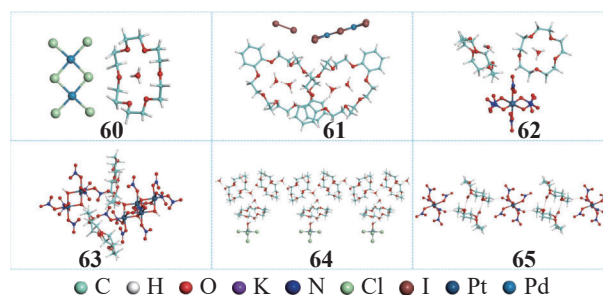


图10 离子对型配合物 60-65 的晶体结构

Fig. 10 Crystal structures of ion-pair complexes 60-65

### 1.6 冠醚与氨基配体构建的离子对型配合物

氨基配体作为另一种能够有效与冠醚环中给体氧原子形成稳定配合物的客体单元, 已被广泛用于开发新型离子对配合物。在这种离子对配合物中, 氨基配体参与配位的片段既可构成络合阴离子, 又可构成络合阳离子。如图 11 所示, Steinborn 等<sup>[56]</sup>制备甘氨酸配体 (gly) 参与构建的离子对配合物 [Na(18C6)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][PtCl<sub>4</sub>(gly)]·(18C6) (66), 在冠醚环两侧对称分布的水分子配体固定下, 八配位的 Na<sup>+</sup>参与形成络合阳离子片段 [Na(18C6)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 而甘氨酸配体与中心 Pd(II) 形成络合阴离子片段, 桥联冠醚分子配体间的 [NH<sup>+</sup>⋯O<sub>CE</sub>] 氢键相互作用将两者串联。当氨基配体与冠醚形成的片段以络合阳离子形式存在时, 中心原子则通过其他配体构建络合阴离子, 如 NH<sub>3</sub>OH 和 AD-NH<sub>3</sub> 参与构建的离子对配合物 [(NH<sub>3</sub>OH)(18C6)]<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] (67) 和 [(AD-NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(B18C6)]<sub>2</sub>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]·2C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (68)<sup>[57-58]</sup>。此外, 在部分多功能配体参与的离子对配合物中, 多功能配体可通过其他给体 (非氨基) 与中心原子形成络合阳离子, 再通过多功能配体中的氨基与冠醚亲和配位构建复杂络合阳离子片段, 体系中需额外引入其他阴离子维持配合物的稳定。如多功能配体氯代水杨亚胺 (L<sub>a</sub>) 及其异构体 (L<sub>b</sub>) 参与构建的 Pd(II) 离子对配合物 [Pd(18C6)(dppe)L<sub>a</sub>][BF<sub>4</sub>] (69) 和 [Pd(B18C6)(dppe)L<sub>b</sub>][BF<sub>4</sub>] (70)<sup>[59]</sup>。这种配位形式也在 Colquhoun 等<sup>[60]</sup>以联吡啶 (bipy) 单元构建的 Pt(II) 离子对配合物 [Pt(bipy)

$(\text{NH}_3)_2(\text{DB24C8})][\text{PF}_6]_2 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  (**71**) 和  $[\text{Pt}(\text{bipy})(\text{NH}_3)_2(\text{DB24C8})][\text{PF}_6]_2$  (**72**) 中被观察到。这些案例证实了

利用氨基配体的配位差异性构建丰富多样的离子对型配合物的可行性。

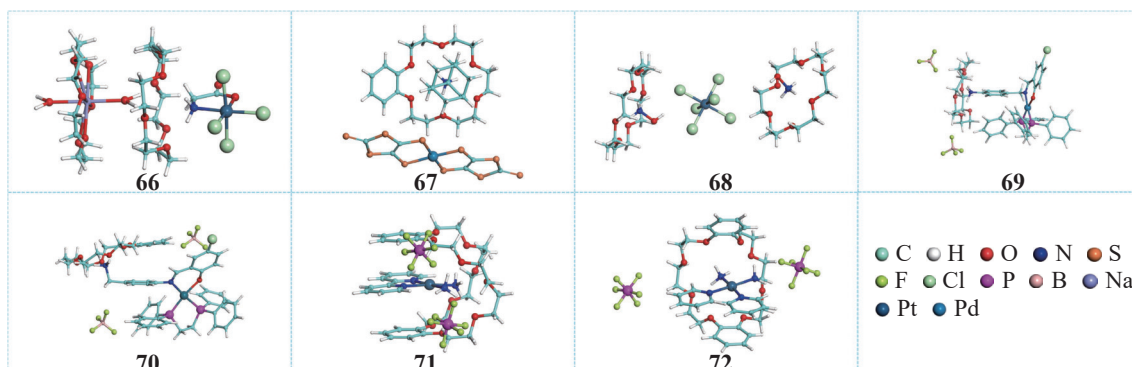


图11 离子对型配合物 66-72 的晶体结构

Fig. 11 Crystal structures of ion-pair complexes 66-72

氨基配体配位形式的多样性为复杂超分子结构的构建提供了机会。近年,依托冠醚与氨基配体的亲和配位能力,轮烷、锁烃和金属有机共价材料(MOF)等超分子结构被成功构建。如图12所示, Madhu等<sup>[61]</sup>以1,2-双(4,4'-联吡啶鎓)乙烷配体L作为分子轴贯穿二苯并24-冠-8单元形成络合阳离子,形成含有1,2-二氰乙烯-1,2-二硫酯(mnt)配体的离子对配合物  $[\text{L}(\text{DB24C8})][\text{Pd}(\text{mnt})_2]$  (**73**) 和  $[\text{L}(\text{DB24C8})][\text{Pt}(\text{mnt})_2]$  (**74**), 证实利用 Pd(II) 和 Pt(II) 的双(二硫代)配合物单元构建轮烷结构的可行性。此外,将中心原子直接与轮烷轴配体单元上的给体原子键合形成络合阳离子片段,再依靠冠醚环中给体氧原子与轮烷轴配体上氨基间的  $[\text{NH} \cdots \text{O}_{\text{CE}}]$  氢键相互作用构建轮烷结构也是一种常见方法。如在轮烷配合物  $[\text{Pd}(\text{Pr-bimy})\text{Br}_2][\text{L}_1(\text{DB24C8})][\text{BF}_4]_2$  (**75**),

$[\text{Pd}(\text{Pr-bimy})\text{Br}_2][\text{L}_2(\text{DB24C8})][\text{BF}_4]_2$  (**76**) 和  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{PhSCH}_2)_2)_2][\text{L}_2(\text{DB24C8})][\text{BF}_4]_2$  (**77**) ( $\text{L}_1=1,6$ -双(4'-吡啶基)-2,5-二氮杂己烷,  $\text{L}_2=1,2$ -双(4,4'-联吡啶鎓)乙烷)中,中心Pd原子在轴分子配体两端配位形成限位装置以增加冠醚环在轮烷结构中的稳定性<sup>[62-63]</sup>。基于轮烷单元的稳定结构, Martinez-bulit等<sup>[64]</sup>将其引入到更加复杂的金属有机框架结构(MOF)中,成功构建以轮烷单元为支柱,卟啉基四羧酸酯与Pd(II)配合物为平面的MOF  $\alpha$ -UWDM-6 (**78**) 和 MOF  $\alpha$ -UWDM-7 (**79**)。而Li等<sup>[65]</sup>则进一步将这种  $[\text{NH} \cdots \text{O}_{\text{CE}}]$  氢键相互作用拓展至锁烃的构建中,成功组装得到了[3]锁烃配合物 (**80**)。这些复杂超分子配合物的成功制备为冠醚与氨基配体组装新型配合物提供了丰富的参考案例。

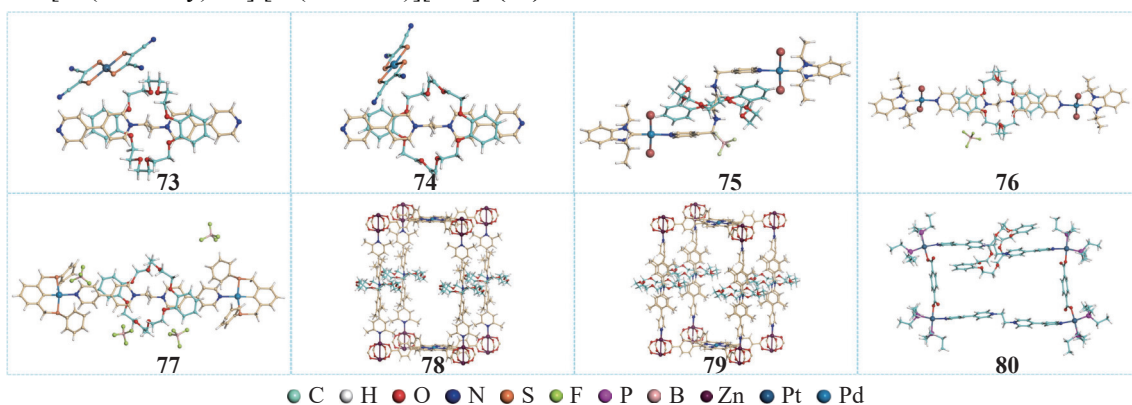


图12 离子对型配合物 73-80 的晶体结构

Fig. 12 Crystal structures of ion-pair complex 73-80

## 2 冠醚与中心原子(Pt或Pd)构建的中性分子配合物

冠醚分子丰富多样的配位能力使其也可作为一

个中性片段参与中心原子配合物的构建。在这种中性分子配合物中,冠醚分子片段和中心原子配位片段均呈电中性,两片段间可通过桥联水分子氢键网络或中心原子配体与冠醚分子间的氢键网络连接。

故可将这类配合物划分为  $\text{H}_2\text{O}$  桥联的中性分子配合物及配体与冠醚间氢键连接的配合物。中性分子配合物中丰富的氢键相互作用为其在抗癌药物及多维超分子结构自组装的潜在应用奠定了基础<sup>[66-68]</sup>。

### 2.1 $\text{H}_2\text{O}$ 桥联的中性分子配合物

在通过水分子连接的中性分子配合物中, 水分子在配合物中的功能可根据其是否作为配体参与中心原子片段的构建划分为 2 种类型。第一类是水分子作为围绕中心原子的配体构建水合中性片段, 此时的水分子与中心原子之间形成  $[\text{M}^+ - \text{O}_w]$  配位键, 冠醚分子则作为氢键给体与水分子中 H 原子形成  $[\text{O} \cdots \text{H}_w]$  氢键相互作用, 实现 2 个中性片段的连接。如图 13 所示, Siegler 等<sup>[69]</sup> 利用二水合硝酸钯 (II) 和 15-冠-5 构建中性分子配合物  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (15\text{C}5)$  (**81**) 和  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (15\text{C}5) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{HNO}_3)_2$  (**82**)。在配合物 (**81**) 和 (**82**) 中, 围绕  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$  对称排布的两个 15-冠-5 分子均与 Pd(II) 上反式排布的 2 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子形成了  $[\text{O} \cdots \text{H}_w]$  氢键相互作用, 引导这些中性片段组装成三明治结构配合物。在第二类水分子连接的中性分子配合物中, 水分子在冠醚与中心原子配合物片段间作为桥联分子, 通过多种氢键相互作用连接冠醚与中心原子片段。此时, 水分子既要作为与冠醚分子连接的氢键受体, 也要作为与中心原子配体连接的氢键供体。例如, Bulatov 等<sup>[70]</sup> 成功将 18-冠-6 分子和含有氢键供体的乙醛肟 (AAO) 和丙酮肟 (DMKO) 配体通过桥接水分子氢键作用构建了配合物 *trans*- $[\text{Pt}(\text{AAO})_2\text{Cl}_2] \cdot (18\text{C}6) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**83**), *cis*- $[\text{Pt}(\text{DMKO})_2\text{Cl}_2] \cdot (18\text{C}6) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**84**) 和 *cis*- $[\text{Pt}(\text{DMKO})_2\text{Cl}_2] \cdot (18\text{C}6) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**85**)。在这些配合物中, 水分子位于冠醚分子和中心原子配体片段之间, 通过  $[\text{O}_{\text{CE}} \cdots \text{H}_w]$  和  $[\text{O}_w \cdots \text{H}_L]$  两种氢键作用将各中性片段连接起来。而在同类的复杂中性分子配合物  $[\text{Pt}_4(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_{10}] \cdot (15\text{C}5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**86**) 中, 经过 3 个桥联水分子之间的氢键传递, 成功

将 15-冠-5 分子锁定于多元环状配合物结构中<sup>[54]</sup>。总的来说, 水分子参与连接组装的中性分子配合物均依赖于它所构建的氢键相互作用, 为中性分子配合物的自组装提供了一种可靠的策略。

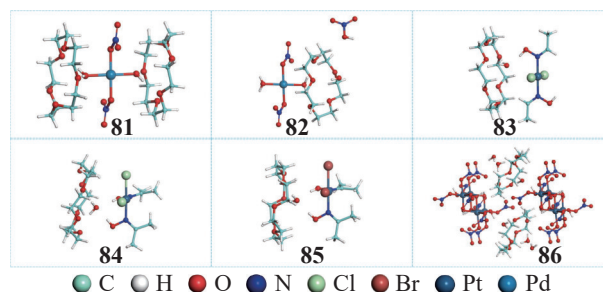


图 13 中性分子配合物 81-86 的晶体结构

Fig. 13 Crystal structures of neutral molecular complexes 81-86

### 2.2 $[\text{XHL} \cdots \text{O}_{\text{CE}}]$ 相互作用连接的中性分子配合物

在没有水分子参与连接的中性分子配合物中, 冠醚分子与中心原子配体片段通过  $[\text{XHL} \cdots \text{O}_{\text{CE}}]$  氢键进行组装, 这种氢键相互作用主要包括  $[\text{NH} \cdots \text{O}_{\text{CE}}]$  和  $[\text{CH} \cdots \text{O}_{\text{CE}}]$ 。在含有氨基配体的中性分子配合物中, 冠醚腔穴通常朝向氨基配体排布, 并在冠醚平面形成多个  $[\text{NH} \cdots \text{O}_{\text{CE}}]$  氢键。如图 14 所示, Alston 等<sup>[71]</sup> 在 1985 年合成经典中性分子配合物  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] \cdot (18\text{C}6)$  (**87**), 该配合物的成功组装依赖于顺铂单元中氨基和 18-冠-6 分子间的多个氢键作用。随后, Bruhn<sup>[72]</sup> 将这种配合物的构建方法拓展到蛋氨酸 (*S*-metoH<sub>2</sub>) 配体中, 成功构建具有相似结构的配合物  $[\text{Pt}(\text{S-metoH}_2)\text{Cl}_3] \cdot (18\text{C}6)$  (**88**)。这种氢键结构可随配体中氨基数量的增加而构建更多氢键网络结构, 如在含有多个氨基基团的鸟嘌呤配体 (GuaH) 构建的配合物  $[\text{Pt}(\text{GuaH})\text{Cl}_3] \cdot (18\text{C}6)$  (**89**) 中, 鸟嘌呤配体与相邻的 2 个 18-冠-6 分子之间均形成了稳定的  $[\text{NH} \cdots \text{O}_{\text{CE}}]$  氢键相互作用<sup>[66]</sup>。

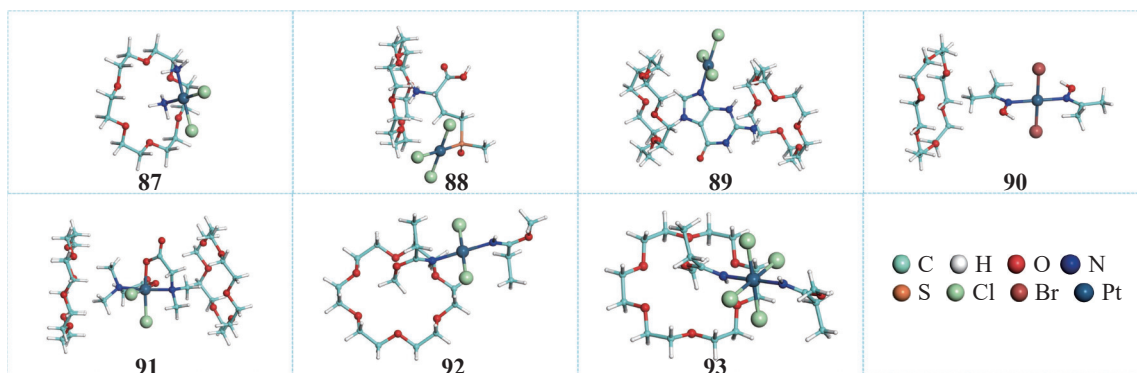


图 14 中性分子配合物 87-93 的晶体结构

Fig. 14 Crystal structures of neutral molecular complexes 87-93

在以  $[\text{CH}\cdots\text{O}_{\text{CE}}]$  氢键相互作用连接 2 个中性片段构建的中性分子配合物方面, Bulatov 等<sup>[67]</sup> 成功将含有丙酮肟 (DMKO) 的中性配位片段  $\text{trans-}[\text{PtBr}_2(\text{DMKO})_2]$  与 18-冠-6 分子组装形成配合物  $\text{trans-}[\text{PtBr}_2(\text{DMKO})_2]\cdot(18\text{C}6)$  (**90**)。配体中的  $-\text{CH}_3$  基团作为氢键受体与冠醚环中氧原子构建的  $[\text{CH}\cdots\text{O}_{\text{CE}}]$  氢键相互作用成为这类中性配合物自组装的重要驱动力。在 N,N-二甲基甘氨酸和亚氨基酯配体 ( $\text{HN}=\text{C}(\text{OMe})\text{Et}$ ) 参与构建的配合物  $[\text{Pt}(\text{Me}_2\text{gly})_2\text{Cl}_2]\cdot(18\text{C}6)$  (**91**),  $[\text{Pt}(\text{HN}=\text{C}(\text{OMe})\text{Et})_2\text{Cl}_2]\cdot(18\text{C}6)$  (**92**) 和  $[\text{Pt}(\text{HN}=\text{C}(\text{OMe})\text{Et})_2\text{Cl}_4]\cdot(18\text{C}6)$  (**93**) 中<sup>[68, 73]</sup>, 也观察到这种以配体中甲基构建氢键作用连接中性配合物片段的组装策略。利用负载氢键受体原子的配体构建中性分子配合物的方法对复杂氢键配合物的组装提供了丰富的选择方案。

### 3 冠醚与中心原子 (Pt 或 Pd) 的环外配位配合物

由于冠醚腔穴中硬碱给体氧原子与软酸类中心原子 (Pt 或 Pd) 之间的配位亲和力不足, 学者们尝试开发环外负载软碱或过渡碱给体的冠醚衍生物, 使其能够与中心离子直接键合配位形成环外配位配合物。这些配合物中冠醚环外负载官能团中的给体原子主要包括 N, S, P 和 C 四类。一方面, 这类配合物中负载有强催化能力的中心原子, 使其在 Mizoroki-Heck 反应催化剂等领域得到应用<sup>[74]</sup>; 另一方面, 环外配位配合物中冠醚腔穴的识别配位能力为其在发光传感器和响应材料等领域的应用奠定了基础<sup>[75-77]</sup>。

#### 3.1 冠醚环外 N 原子配位配合物

在冠醚与中心原子构建的环外配位配合物中, 以环外负载含有过渡碱 N 原子给体的冠醚衍生物作为大环主体分子的构建策略最为常见。近年, 大量含有吡啶基团的冠醚衍生物被用于构建这种环外配位配合物。表 3 中给出基于吡啶基冠醚衍生物构建的环外配位配合物化学组成。如图 15 所示, 在配合物 (**94**)~(**101**) 中<sup>[74-75, 78-82]</sup>, 环外吡啶基团中的 N 原子与中心原子直接配位形成平面正方形或正八面体结构, 使冠醚空腔发生弯曲折叠。对比这些配合物结构可看出, 在环外配位配合物中, 配体围绕中心原子的顺式和反式构象主要取决于主体分子中吡啶基团的间距。这类含有吡啶基冠醚配合物的腔穴片段依然具有很强的识别配位能力, 可识别碱金属或碱土金属离子, 为双核配合物的构建提供了有利条件。

如图 16 所示, Soto 等<sup>[77]</sup> 利用含有吡啶基团的冠醚衍生物 2,20-二(吡啶基)-二苯并 18-冠-6(dpy-DB18C6) 作为主体分子, 成功构建冠醚环外四齿配合物  $[(\text{dpy-DB18C6})\text{Pt}]$  (**102**) 和  $[(\text{dpy-DB18C6})\text{PtCl}_2]$  (**103**)。其中, 中心原子完美嵌入苯环和吡啶基团共同构建的配位平面内, 充分保证了冠醚腔穴平面的完整性。使得利用配合物 (**102**) 的 18-冠-6 腔穴识别  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Rb}^+$  等离子并进一步构建双核配合物 (**104**)~(**107**) 成为可能。在这些双核配合物中, 腔穴尺寸成为影响配合物结构的关键因素, 如当冠醚环与较大离子半径的  $\text{Rb}^+$  配位时, 配合物 (**107**) 采用不同于配合物 (**104**)~(**106**) 的传统 1:1 配位形式, 而是 2:1 的三明治配合物结构。

表 3 吡啶基 N 原子作为给体的冠醚环外配位配合物

Tab. 3 Crown ether exocyclic coordination complexes with pyridine N atoms as donors

编号	配合物	文献
94	$[\text{Pd}(2,2'\text{-bipyridine-14C4})(\text{NO}_3)_2]$	[78]
95	$[\text{Pt}(2,2'\text{-bipyridine-14C4})(\text{NO}_3)_2]$	
96	$[\text{Pt}(2,2'\text{-bipyridine-16C4})\text{Cl}_2]$	[79]
97	$[\text{Pt}(6,6'\text{-dimethylbipyridyl-17C5})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Cl}_2]$	[80]
98	$[\text{Pt}(2,2'\text{-bipyridine-22C6})(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)]$	[81]
99	$[\text{Pd}(2,2'\text{-bipyridine-22C6})\text{Cl}_2]$	[82]
100	$[\text{PdCl}_2(\text{RB24C8})]$ R=1,2-Bis(pyridylethynyl)benzene	[74]
101	$[\text{Pt}(\text{trpyC}\equiv\text{CB15C5})\text{Cl}][\text{PF}_6]$	[75]
102	$[(\text{dpy-DB18C6})\text{Pt}]$	[77]
103	$[(\text{dpy-DB18C6})\text{PtCl}_2]$	
104	$[\text{Na}(\text{Pt}(\text{dpy-DB18C6}))][\text{BF}_4]$	
105	$[\text{K}(\text{Pt}(\text{dpy-DB18C6}))][\text{PF}_6]$	
106	$[\text{Ca}(\text{Pt}(\text{dpy-DB18C6}))][\text{OTf}]_2$	
107	$[\text{Rb}(\text{Pt}(\text{dpy-DB18C6}))_2][\text{BPh}_4]$	

利用吡啶基冠醚衍生物能够与中心原子形成稳定环外配位配合物的特点, 部分学者进行构建杯状超分子结构的尝试。如图 17 所示, Li 等<sup>[83]</sup> 采用 1,10-菲罗啉 18-冠-6 与 Pd(II) 和 4,7-菲罗啉 (4,7-Phen) 作为环外配位配合物单元, 通过 [3+3] 模块化自组装方法制备篮状容器配合物  $[\text{Pd}_3(1,10\text{-Phen18C6})_3(4,7\text{-Phen})_3][\text{NO}_3]_6$  (**108**), 其结构类似于环三维四烯。这种交替排布的篮状配合物表现出良好的结构稳定性, 水分子和反离子被盛装在篮状腔穴内。该团队将这一篮状容器单元的构建方法拓展至其他配体, 成功制备含有苯并咪唑 (DRB) 和萘并咪唑 (NRB) 的容器配合物  $[\text{Pd}_3(1,10\text{-Phen15C5})_3(\text{DRB})_3][\text{NO}_3]_6$  (**109**) 和  $[\text{Pd}_3(1,10\text{-Phen15C5})_3(\text{NRB})_3][\text{NO}_3]_6$  (**110**)<sup>[84, 85]</sup>。

然而, 刚性不足的苯并咪唑和萘并咪唑单元参与构建的分子容器并未观察到配合物 (108) 中的篮结构,

而是展现为 1,10-菲罗啉 15-冠-5 片段向外侧翻折的结构特征。

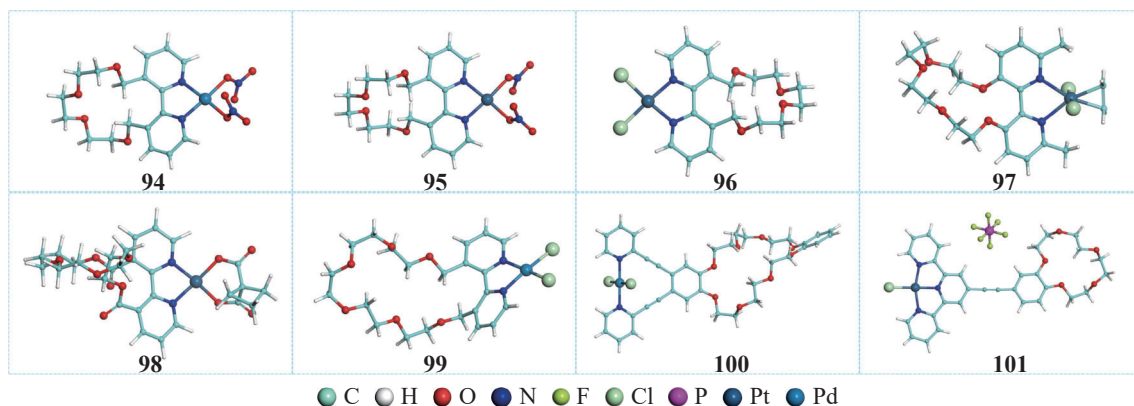


图15 冠醚环外配位配合物 94-101 的晶体结构

Fig. 15 Crystal structures of crown ether exocyclic coordination complexes 94-101

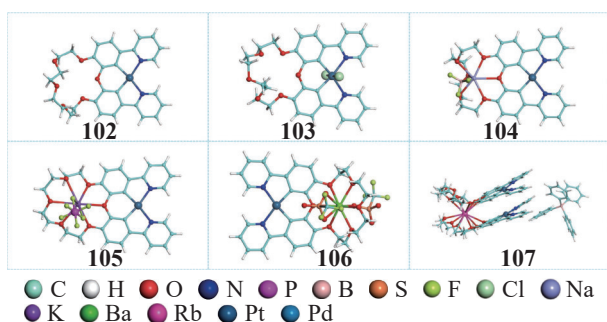


图16 冠醚环外配位配合物 102-107 的晶体结构

Fig. 16 Crystal structures of crown ether exocyclic coordination complexes 102-107

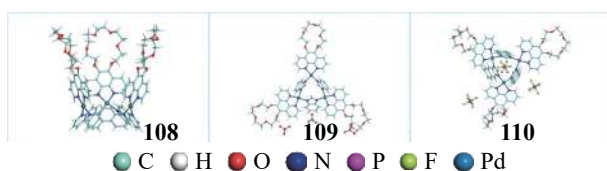


图17 冠醚环外配位配合物 108-110 的晶体结构

Fig. 17 Crystal structures of crown ether exocyclic coordination complexes 108-110

除了吡啶基冠醚衍生物作为主体分子的环外配

位配合物外, 其他含有 N 给体原子的多齿配体官能团的冠醚衍生物也被用于构建环外配位配合物, 表 4 中为这些环外配位配合物的化学组成。如图 18 所示, 文献 [86-88] 中以环外负载多齿配体基团的苯并 15-冠-5 和苯并 18-冠-6 衍生物作为主体分子, 构建一系列复杂多样的环外配位配合物 (111)~(116)。在这些配合物中, 由于 Pd(II) 与给体 N 原子和 C 原子间形成稳固共价键, 中心原子被固定于螯合配位平面内。另一方面, 配合物体系中额外配体 (如 Cl, AcO, PPh<sub>3</sub> 等) 的配位形式是影响配合物结构的关键因素, 如配合物 (112) 中 2 个对称排布的 AcO 配体桥联配位, 将 2 个主体分子片段组装成独特的书页型结构。在这类配合物中, 主体分子的冠醚腔穴对金属离子仍然保持识别配位能力, 如在配合物 (111) 和 (114) 中, 15-冠-5 和 18-冠-6 的腔穴实现了对金属离子 (Na<sup>+</sup> 和 Ag<sup>+</sup>) 的稳定封装。这种在冠醚环外负载多齿配体构建主体分子的方法为环外配位配合物的构建设计提供了新的思路。

表 4 多齿官能团中 N 原子作为给体构建的冠醚环外配合物

Tab. 4 Crown ether exocyclic coordination complexes with N atoms as donors in multidentate functional groups

编号	配合物	文献
111	[Na(Pd(RB15C5) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )] [ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] (R=2,3,4-(MeO) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> HC(H)=N)	[86]
112	[Pd(RB15C5) <sub>2</sub> (AcO) <sub>2</sub> ] (R=2,3,4-(MeO) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> HC(H)=N)	[86]
113	[Pd(RB18C6)Cl] (R=C(Me)=NN(H)(3'-(CF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ))	[87]
114	[Ag(Pd(RB18C6)(PPh <sub>3</sub> ))][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (R=C(Me)=NN(H)(4'-IC <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ))	[87]
115	[Pd <sub>2</sub> (R(B15C5) <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ] (R=1,4-[C(H)=N] <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	[88]
116	[Pd <sub>2</sub> (R(B15C5) <sub>2</sub> )(dpppe) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ] (R=1,4-[C(H)=N] <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	[88]

### 3.2 冠醚环外 S 原子配位配合物

软碱给体 S 原子与软酸类中心原子的强配位亲

和力为环外配位主体分子的设计提供了一种切实可行的方案。近年来, 许多环外负载给体 S 原子的

冠醚衍生物被用于构建环外配位配合物。例如,图 19 中, Lucio-martínez 等<sup>[89]</sup>以硫脲基苯并 15-冠-5 衍生物和桥接配体双二苯基磷甲烷 (dppm) 成功组装得到具有三明治结构的 2:1 型环外配位配合物  $[K(RB15C5)_2][Pd_2(dppm)][Cl]$  ( $R=C(Me)=N-N(H)C(=S)NHMe$ ) (117)。在配合物 (117) 中, 中心 Pd(II) 原子被硫脲配体中的 S 原子、N 原子以及苯基中的 C 原子螯合配位固定于冠醚环外平面中。桥联磷配体的引入使得 2 个环金属化配合物片段相对排布, 将  $K^+$  被封装于 2 个 15-冠-5 环中。相较于含有复杂螯合给体 S 的冠醚衍生物, 具有简单巯基负载的大环主体分子在构建环外配位配合物方面更受青睐。Yam 等<sup>[90]</sup>利用单巯基负载的苯并 15-冠-5 和 Pt(II) 三吡啶配合物构建了结构简单的  $[Pt(trpy)(SB15C5)][PF_6]$  (118)。而 Watanabe 等<sup>[91]</sup>基于双巯基负载的苯并 15-冠-5 和含 P 配体组装得到一系列具有顺式排布的环外配位配合物  $[M(S_2B15C5)(dppe)]$  ( $M=Pd$  (119),  $M=Pt$  (120)) 和  $[M(S_2B15C5)(dppf)]$  ( $M=Pd$

(121),  $M=Pt$  (122))。双巯基参与配位的环外配位配合物表现出高结构稳定性, 且主体分子中苯并 15-冠-5 腔穴片段对金属离子依然具有离子识别配位能力。因此, 可进一步将  $NaBPh_4$  引入冠醚腔穴中以形成一系列的双核环金属化配合物 (123)~(126)。以负载巯基冠醚作为主体分子构建环外配位配合物的方法已经成为组装冠醚环金属化配合物的一种新趋势。

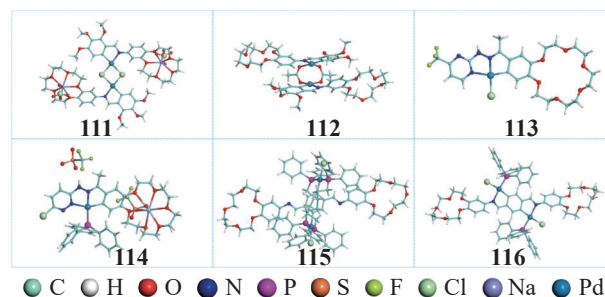


图 18 冠醚环外配位配合物 111~116 的晶体结构

Fig. 18 Crystal structures of crown ether exocyclic coordination complexes 111~116

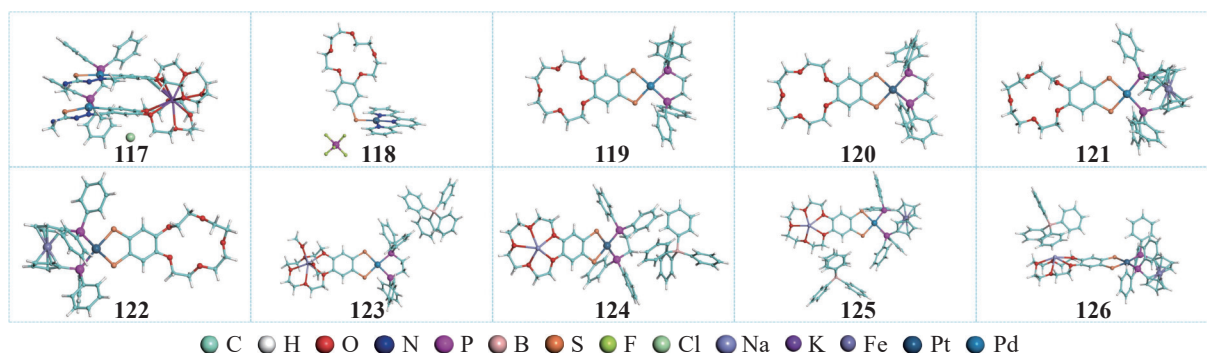


图 19 冠醚环外配位配合物 117~126 的晶体结构

Fig. 19 Crystal structures of crown ether exocyclic coordination complexes 117~126

### 3.3 冠醚环外其他原子配位配合物

除了常见的冠醚环外负载给体 N 原子和 S 原子外, 少量大环配体环外负载官能团中 P 原子和炔烃 C 原子也可作为给体原子。如图 20 所示, Yam 等<sup>[92]</sup>以负载二苯基磷基的苯并 15-冠-5 衍生物为主体, 2,6-二苯基吡啶 (dppy) 和 三联吡啶 (trpy) 为配体, 制备得到了以 P 原子作为给体的多齿环外配位配合物  $[Pt(dppy)(Ph_2PB15C5)]$  (127) 和  $[Pt(trpy)(Ph_2PB15C5)][CF_3SO_3]_2$  (128)。在配合物 (127) 和 (128) 中, 苯并 15-冠-5 单元在两种配合物中均偏离中心原子的配位平面, 这归因于中心 Pt(II) 原子形成了平面正方形结构以及 P 原子上刚性苯环结构的位阻作用。此外, Phyllis 等<sup>[76]</sup>利用含有炔烃官能团的苯并 15-冠-5 与 4,4-二叔丁基-2,2-联吡啶 ( $t-Bu_2bpy$ ) 构建了双冠醚环外配位配合物  $[Pt(C\equiv CB15C5)_2(t-Bu_2bpy)]$

(129), 这种以 C 原子作为给体原子的尝试拓展了负载官能团中给体的范围。

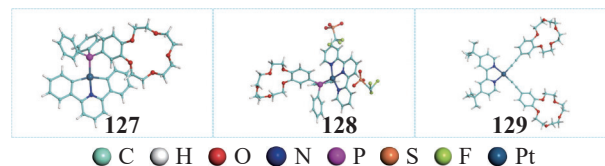


图 20 冠醚环外配位配合物 127~129 的晶体结构

Fig. 20 Crystal structures of crown ether exocyclic coordination complexes 127~129

## 4 结论与展望

以冠醚与中心原子 (Pt 或 Pd) 共同构建的配合物结构为出发点, 针对大环分子与中心原子之间的组装方式对配合物进行归纳分类, 并分别对离子对型配合物、冠醚环外配位配合物和中性分子配合物

的组装驱动力进行综述与总结。由于软碱类的中心原子难以直接与冠醚分子形成稳固的配位键, 所有配合物的组装形式都高度依赖于冠醚分子给体或中心原子连接配体的选择。因此, 在进行冠醚与中心原子配合物结构设计时应从以下几个方面综合策划:

1) 在构建离子对型配合物时, 应选择与客体离子尺寸相匹配的冠醚分子构建络合阳离子片段。在构建络合阴离子方面, 中心原子连接配体的给体原子直接影响离子对片段的连接形式以及配合物的整体稳定性。此外, 选择两端给体原子的配体(如氰基、mnt 等) 构建络合阴离子片段是组装多维离子对型配合物的有效策略。

2) 中性分子配合物构建的核心是缔造氢键相互作用, 合理选择围绕中心原子配位的氢键受体至关重要。因此, 可通过向体系中引入中性桥联氢键受体片段(如水分子), 构建复杂多样的氢键网络结构以增加中性分子配合物的稳定性。

3) 冠醚环外配位配合物的成功构建, 取决于负载官能团中给体原子的选择以及围绕中心原子配位的主体分子排布方式。给体原子种类主要包括 N, S, P 以及炔烃 C 原子, 给体原子的位置是影响主体分子排布方式的主要因素。因此, 合适的给体原子在冠醚环外基团中的合理排布是构建稳定多齿配位配合物的关键因素。

尽管冠醚与中心原子构建配合物的各类组装方法都取得了一定的进展, 但目前所报道的配合物结构相对简单, 仅有少量复杂功能化的配合物被成功制备。这需要研究人员充分发挥冠醚与中心原子组装方法多样性的优势, 依托基础配合物单元构建轮烷、锁烃、MOF 等新型功能化配合物, 实现高层级超分子配合物的可控组装。

#### 参考文献:

[1] 陈可焱, 罗荣昌, 周贤太, 等. 冠醚基共价三嗪框架促进二氧化碳催化转化为环状碳酸酯[J]. 工业催化, 2023, 31(10):55-62.

[2] SOTO M A, CARTA V, SUZANA I, et al. Cycling a tether into multiple rings: Pt-bridged macrocycles for differentiated guest recognition, pseudorotaxane transformations, and guest capture and release[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(4):e202216029.

[3] 徐厚扬, 朱克龙. 基于咪唑盐与冠醚的超分子识别体系与机械互锁分子[J]. 中国科学: 化学, 2023, 53(12): 2509-2522.

[4] LI D, ZHANG Q, ZHAO W, et al. Thermo/anion dual-responsive supramolecular organoplatinum-crown ether complex[J]. *Organic Letters*, 2020, 22(11):4289-4293.

[5] 李豆豆. 基于有机铂(II)的自组装技术构筑功能性超分子材料的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2022:12-20.

[6] ARENAZA-CORONA A, COUCE-FORTÚNEZ M D, DE BLAS A, et al. Further approaches in the design of antitumor agents with response to cell resistance: looking toward aza crown ether-dtc complexes[J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(20):15120-15134.

[7] PONGRÁCZ P, SZENTJÓBI H, TÓTH T, et al. Enantioselective hydroformylation of styrene in the presence of platinum(II)-monophospho-crown ether complexes[J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 439:128-133.

[8] 夏炎, 郭大政, 李素婉, 等. 含有冠醚及偶氮苯基团的铂基菱形大环化合物的合成[J]. 合成化学, 2022, 30(11): 881-887.

[9] ZHANG Z, YAO Y, HE L, et al. Coordination-driven self-assembly of dibenzo-18-crown-6 functionalized Pt(II) metallacycles[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(2):107521.

[10] FARQUHAR A H, GARDNER K E, ACOSTA-CALLE S, et al. Cation-controlled olefin isomerization catalysis with palladium pincer complexes[J]. *Organometallics*, 2022, 41(22):3366-3372.

[11] KÖNIG A, BETTE M, WAGNER C, et al. On the equilibrium between alkyne and olefin platinum(II) complexes of Zeise's salt type: syntheses and characterization of  $[K(18C6)][PtCl_3(RC\equiv CR')]$ [J]. *Organometallics*, 2011, 30(21):5919-5927.

[12] KOBAYASHI M, MASAOKA S, SAKAI K, et al. Synthesis, crystal structure, solution and spectroscopic properties, and hydrogen-evolving activity of  $[K(18-crown-6)][Pt(ii)(2-phenylpyridinato)Cl_2]$ [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2009, 8(2):196-203.

[13] SETHI N K, WHITWOOD A C, BRUCE D W. Preparation of a heterodimetallic di- $\mu$ -chlorido complex of palladium and platinum[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 2013(12):2078-2082.

[14] WADE-WOLFE M M, SHANAHAN J P, KAMPF J W, et al. Defluorinative functionalization of Pd(II) fluoroalkyl complexes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(43):18698-18705.

[15] KIM Y, JORDAN R F. Synthesis, structures, and ethylene dimerization reactivity of palladium alkyl complexes that contain a chelating phosphine-trifluoroborate ligand[J]. *Organometallics*, 2011, 30(16):4250-4256.

[16] GOTT A L, PIERS W E, DUTTON J L, et al. Dimerization

- of ethylene by palladium complexes containing bidentate trifluoroborate-functionalized phosphine ligands[J]. *Organometallics*, 2011, 30(16):4236–4249.
- [17] ANSELMONT T M J, ANDERSON C E, RIEGER B, et al. Synthesis of non-symmetrically sulphonated phosphine sulphonate based Pd(II) catalyst salts for olefin polymerisation reactions[J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(33):8304–8313.
- [18] HOSHINO N, FUJITA S, AKUTAGAWA T. The trinuclear platinum(II) complex in Zeise's salt as a building block of coordination polymers[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(1):176–181.
- [19] VASILCHENKO D, BERDUGIN S, TKACHEV S, et al. Polynuclear hydroxido-bridged complexes of platinum(IV) with terminal nitrate ligands[J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(10):4644–4651.
- [20] STEINBORN D, TSCHOERNER M, VON ZWEIDORF A, et al. Synthesis and characterization of alkyne complexes analogous to Zeise's salt  $[\text{K}(\text{18-Cr-6})][\text{PtCl}_3(\text{nPrC}\equiv\text{CH})]$ , the first complex of platinum(II) with a terminal alkyne[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1995, 234(1):47–53.
- [21] GERISCH M, HEINEMANN F W, BÖGEL H, et al. Synthesis and characterization of platinum(II) complexes with terminal alkynes analogous to Zeise's salt-structure of  $[\text{K}(\text{18-crown-6})][\text{PtCl}_3(\text{PhC}\equiv\text{CD})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1997, 548(2):247–253.
- [22] STEINBORN D, POTECHIN V V, GERISCH M, et al. Crown ether adducts of olefin complexes of Zeise's salt type  $[\text{K}(\text{18-crown-6})][\text{PtCl}_3(\text{olefin})]$ [J]. *Transition Metal Chemistry*, 1999, 24(1):67–70.
- [23] SCHWIEGER S, WAGNER C, BRUHN C, et al. Synthesis and structures of zeise-type complexes with vinylsilane ligands and quantum chemical analysis of the platinum-vinylsilane bonding[J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2005, 631(13/14):2696–2704.
- [24] KONKOL M, WAGNER C, LINDNER R, et al. Trichloropalladate(II) complexes with pyridine ligands-molecular structure and conformational analysis of  $[\text{K}(\text{18C6})][\text{PdCl}_3(\text{py})]$ [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie-Zanorg Allg Chem*, 2005, 631: 1456–1462.
- [25] STEINBORN D, GRAVENHORST O, BRUHN C, et al. Synthese und charakterisierung von aquapentachloroplatinaten(IV) -struktur von  $[\text{K}(\text{18-krone-6})][\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 1997, 623(12):1954–1958.
- [26] RAVINDRAN DURAI NAYAGAM B, JEBAS S R, SHAKINA J, et al. Catena-poly $[(\text{18-crown-6}-[\kappa]6\text{O})\text{potassium}-[\mu]-\text{chlorido}-[(\text{1H-benzotriazol-1-ol}-[\kappa]N3)\text{chloridoplatinum(II)}]-[\mu]-(\text{benzotriazol-1-olato}-[\kappa]2N3:\text{O})]$ [J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2010, 66(6):631.
- [27] MURRAY P, KOCH K R A.  $^{195}\text{Pt}$  NMR study of the oxidation of  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  with chlorate, bromate, and hydrogen peroxide in acidic aqueous solution[J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2010, 63(14/16):2561–2577.
- [28] RAVINDRAN-DURAI-NAYAGAM B, JEBAS S R, KALAVATHY D, et al. Tetra  $[\mu]-\text{chlorido}-\text{bis}(\text{18-crown-6})\text{platinum(II)dipotassium(I)}$ [J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2010, 66(6):m667.
- [29] GERISCH M, HEINEMANN F W, MARKGRAF U, et al. Synthese und struktur der kronenetherkomplexe von kaliumhexachlorodipalladat(II) und-diplatinat(II)[J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 1997, 623(10):1651–1656.
- [30] SELLIN M, MALISCHEWSKI M. Crystal structure of  $[\text{K}(\text{18-crown-6})]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2$ [J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2019, 75(12):1871–1874.
- [31] KONG L Q, DOU J M, LI C J, et al. Bis $[(\text{18-crown-6})\text{isothiocyanatolead(II)}]$  tetrathiocyanatopalladate(II)[J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2006, 62(5):1030–1032.
- [32] LONG D L, CHEN J T, CUI Y, et al. Crown ether-half-capped sodium ions as bridges in the formation of complex polymer, structure of  $[\{(\text{benzo-15-crown-5})\text{Na}\}_2\text{Pd}(\text{i-mnt})_2]_n \{\text{i-mnt}=[\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2]^{2-}\}$ [J]. *Chemistry Letters*, 1998, 27(2):171–172.
- [33] GAO X K, DOU J M, LI D C, et al. Synthesis and crystal structures of group 10 metal bis(dithiolate) complexes constructed by 2, 3-naphtho-15-crown-5 or 2, 3-naphtho-18-crown-6[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2005, 53(1):111–119.
- [34] GAO X K, DOU J M, LI D C, et al. Synthesis, crystal structure and spectral analysis of crown ether platinum bis(dithiolate) complexes  $[\text{Na}(\text{N15C5})_2][\text{Pt}(\text{mnt})_2]$  and  $[\text{Na}(\text{N15C5})]_2[\text{Pt}(\text{i-mnt})_2]$ [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2005, 733(1):181–186.
- [35] DONG F Y, DOU J M, LI D C, et al. Synthesis, characterization and properties of one-dimensional complexes of cis-syn-cis-dicyclohexyl-18-crown-6 with  $\text{K}_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$  (M=Ni, Pd, Pt)[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2005, 15(2): 231–237.
- [36] SUN Y M, DONG F Y, DOU J M, et al. Synthesis, characterization and thermogravimetric analysis of two dicyclohexyl-18-crown-6 Pd, Pt

- isomaleonitriledithiolate complexes[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2006, 16(1):61–67.
- [37] DONG F Y, DOU J M, LI D C, et al. Synthesis and crystal structure of one - dimensional cis -syn -cis -dicyclohexyl -18 -crown -6 complexes:  $[\text{Na}(\text{DC18C6 -A})_2 [\text{M}(\text{mnt})_2]$  (M=Pd, Pt)[J]. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-organic, and Nano-metal Chemistry*, 2005, 35(7):583–590.
- [38] SUN Y M, DONG F Y, DOU J M, et al. Synthesis and crystal structure of catena-poly[aqua(cis-syn-cis-dicyclohexyl-18-crown-6) tetra(thiocyanato)barium(II) platinum(II)]:  $[\text{BaPt}(\text{NCS})_4(\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_n]$ [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 2006, 36(5):315–319.
- [39] SUN Y M, DONG F Y, DOU J M, et al. Catena-poly[aqua (cis-syn-cis-dicyclohexyl-18-crown-6)lead(II)]-[mu]-thiocyanato-[kappa]2N: S-[dithiocyanatopalladium(II)]-[mu]-thiocyanato-[kappa]2S: N[J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2005, 61(9):1787–1788.
- [40] LI D C, DU M X, DOU J M, et al. One-dimensionally linked chain crown ether complexes. syntheses and crystal structures of complexes  $[\text{K}(18\text{-crown-6})_2 [\text{M}(\text{SeCN})_4](\text{H}_2\text{O})]$  (M=Pd, Pt)[J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2005, 631(1): 178–181.
- [41] LI D C, LI Z X, DOU J M, et al. One-dimensional chain crown ether complexes. synthesis and crystal structure of benzo-18-crown 6 complexes with  $\text{Na}_2[\text{M}(\text{SCN})_4]$  (M=Pd, Pt)[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2003, 46(1):83–88.
- [42] DOU J, GAO X, DONG F, et al. One-or two-dimensional 2, 3 -naphtho crown ether complexes  $[\text{Na}(\text{N15C5})_2[\text{M}(\text{SCN})_4]$  and  $[\text{K}(\text{N18C6})_2[\text{M}(\text{SCN})_4]$  (M=Pd, Pt) constructed by  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions[J]. *Dalton Transactions*, 2004, 18:2918–2922.
- [43] YONG W, DOU J M, ZHU D Z, et al. Cation-[pi] interactions in  $[\text{Na}(\text{dibenzo-18-crown-6})_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$  [J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2001, 57(3):127–129.
- [44] LI X, DOU J M, LIU Y, et al. A novel Pt(II)-dibenzo-18-crown-6(DB18C6) complex[J]. *Acta Crystallographica Section C*, 2000, 56(10):1185–1187.
- [45] DONG F Y, DOU J M, LI D C, et al. Two-dimensional structural topology involving Pt $\cdots$ K and K $\cdots$ S weak interactions: complex of cis-anti-cis-dicyclohexyl-18-crown-6 with  $\text{K}_2\text{mnt}$  and  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2005, 738(1):79–84.
- [46] OLMSTEAD M M, LEE M A, STORK J R. Catena-poly[di-aqua(1, 4, 7, 10, 13, 16-hexaoxacyclooctadecane) barium(II)] -[mu] -cyano -[dicyanoplatinum(II)] - [mu]-cyano[J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2005, 61(6):1048–1050.
- [47] ERHARDT S, GRUSHIN V V, KILPATRICK A H, et al. Mechanisms of catalyst poisoning in palladium-catalyzed cyanation of haloarenes. remarkably facile C—N bond activation in the  $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}]/[\text{Bu}_4\text{N}]^+ \text{CN}^-$  system[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(14): 4828–4845.
- [48] BETTE M, RÜFFER T, BRUHN C, et al. Synthesis, characterization, and reactivity of diacetylplatinum(II) and-platinum(IV) complexes bearing  $\kappa^2$ -and  $\kappa^3$ -coordinated scorpionate ligands[J]. *Organometallics*, 2012, 31(9): 3700–3710.
- [49] VICENTE J, ARCAS A, FERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ J M, et al. The first family of platinum(IV) acetyl complexes. mono-, bis-, and tris(acetyl) derivatives[J]. *Organometallics*, 2006, 25(18):4404–4413.
- [50] NEFEDOV S E, KUSHAN E V, UVAROVA M A, et al. Unexpected retention of the Pd-Ba heterobimetallic structure upon  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Ba}(\text{HOOCMe})_4$  to 18 -crown -6 attachment[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2013, 395:104–108.
- [51] GROUX L F, WEISS T, REDDY D N, et al. Insertion of acrylonitrile into palladium methyl bonds in neutral and anionic Pd(II) complexes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(6):1854–1869.
- [52] CHÈNEVERT R, CHAMBERLAND D, SIMARD M, et al. Complexes of 18-crown-6 with oxonium ions derived from transition metal chlorides and hydrochloric acid:  $18\text{-crown-6H}_3\text{O}^+ \text{FeCl}_4^-$ ,  $18\text{-crown-6H}_3\text{O}^+ \text{InCl}_4^-$ ,  $(18\text{-crown-6 H}_3\text{O}^+)_2 \text{Pd}_2\text{Cl}_6^{2-}$  [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1989, 67(1):32–36.
- [53] WALBAUM C, PANTENBURG I, MEYER G. Molecular iodine catenation in the anionic chains  $[\text{Pd}_2\text{I}_6(\text{I}_2)]^{2-}$  [J]. *Crystal Research and Technology*, 2008, 43(11):1183–1186.
- [54] TOPCHIYAN P A, VASILCHENKO D B, BAIDINA I A, et al. Adducts of platinum(IV) nitrate complexes with 15-crown-5 ether[J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2020, 61(9):1422–1431.
- [55] STEINBORN D, GRAVENHORST O, HARTUNG H, et al. Synthesis, reactivity, and structure of  $[\text{H}_{13}\text{O}_6][\text{PtCl}_5(\text{H}_4\text{O}_2)] \cdot 2(18\text{-Cr-6})$ : a crown ether complex of a pentachloro-aqua-platinic acid with an  $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$  cation in a cage of three crown ether molecules[J]. *Inorganic Chemistry*, 1997, 36(10):2195–2199.
- [56] STEINBORN D, JUNICKE H, HEINEMANN F W. The crown ether influence on ligand exchange reactions of  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  with glycine and D-(+)-alanine; synthesis and characterization of platinum(IV) amino acid complexes[J].

- Inorganica Chimica Acta*, 1997, 256(1):87–92.
- [57] KUBO K, YAN Y N, NORO S I, et al. Crystal structure of a supramolecular cation salt (adamantylammonium<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(benzo[18]crown-6)<sub>2</sub>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>(acetone)<sub>2</sub>[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2013, 404:206–209.
- [58] BULATOV E, AFANASENKO A, CHULKOVA T, et al. Bis(hydroxyammonium) hexachloridoplatinate(IV) – 18-crown-6 (1/2)[J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2014, 70(1):7–8.
- [59] NELSEN D L, WHITE P S, GAGNÉ M R. Synthesis and characterization of bifunctional compounds: templates for metal crown ether assemblies[J]. *Organometallics*, 2005, 24(22):5479–5483.
- [60] COLQUHOUN H M, DOUGHTY S M, MAUD J M, et al. Second-sphere coordination of [Pt(bipy)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> by dibenzo-crown ethers solution spectroscopic studies and the crystal and molecular structures of [Pt(bipy)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dibenzo-30-crown-10][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·0.6H<sub>2</sub>O and [Pt(bipy)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dibenzo-24-crown-8][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>[J]. *Israel Journal of Chemistry*, 1985, 25(1):15–26.
- [61] MADHU V, DAS S K. Diverse supramolecular architectures having well-defined void spaces formed from a pseudorotaxane cation: influential role of metal dithiolate coordination complex anions[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(5):2343–2356.
- [62] HUYNH H V, SIM W, CHIN C F. Rotaxanes with palladium(II) –NHC stoppers[J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(44):11690–11692.
- [63] LOEB S J, WISNER J A. 1, 2-Bis(4, 4'-dipyridinium)ethane: a versatile dication for the formation of [2]rotaxanes with dibenzo-24-crown-8 ether[J]. *Chemical Communications*, 1998, 24:2757–2758.
- [64] MARTINEZ-BULIT P, O'KEEFE C A, ZHU K, et al. Solvent and steric influences on rotational dynamics in porphyrinic metal-organic frameworks with mechanically interlocked pillars[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(10):5679–5685.
- [65] LI S, HUANG J, COOK T R, et al. Formation of [3]catenanes from 10 precursors via multicomponent coordination-driven self-assembly of metallarectangles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(6):2084–2087.
- [66] GABALLA A S, SCHMIDT H, WAGNER C, et al. Structure and characterization of platinum(II) and platinum(IV) complexes with protonated nucleobase ligands[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2008, 361(7):2070–2080.
- [67] BULATOV E Y, CHULKOVA T G, HAUKKA M, et al. A 2D network in Co-crystal (1:1) based on *trans*-[PtBr<sub>2</sub>(Acetoxime)<sub>2</sub>] and 18-crown-6[J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 2012, 42(4):352–355.
- [68] CHULKOVA T G, GUSHCHIN P V, HAUKKA M, et al. 18-crown-6 as a linker for (imino ester)<sub>2</sub>Pt centers providing their assembly into 1D arrays via hydrogen bonding[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2010, 13(5):580–583.
- [69] SIEGLER M A, PREWITT J H, KELLEY S P, et al. More examples of the 15-crown-5···H<sub>2</sub>O–M–OH<sub>2</sub>···15-crown-5 motif, M=Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> and Pd<sup>2+</sup>[J]. *Acta Crystallographica Section B*, 2010, 66(2):213–221.
- [70] BULATOV E Y, CHULKOVA T G, BOYARSKAYA I A, et al. Triple associates based on (oxime)Pt(II) species, 18-crown-6, and water: synthesis, structural characterization, and DFT study[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1068:176–181.
- [71] ALSTON D R, STODDART J F, WILLIAMS D J. The isolation and X ray crystal structure of an adduct formed between 18-crown-6 and cisplatin[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1985, 9:532–533.
- [72] BRUHN C, GRAVENHORST O, WAGNER C, et al. (1-2-Ammonio-4-methylsulfanylbutanoic acid-[kappa]S) trichloroplatinum(II)-18-crown-6-water (1/1/2)[J]. *Acta Crystallographica Section C*, 1999, 55(8):1255–1257.
- [73] GRAVENHORST O, BRUHN C, HERZOG R, et al. N, N-dimethylglycinatokomplexe von platin(IV)[J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1999, 625(8):1349–1353.
- [74] SUZAKI Y, SHIMADA K, CHIHARA E, et al. Rotaxane-based dinuclear palladium catalysts for ring-closure Mizoroki-Heck reaction[J]. *Organic Letters*, 2011, 13(15):3774–3777.
- [75] TANG R P L, WONG K M C, ZHU N, et al. Luminescence, electrochemistry and host-guest properties of dinuclear platinum(II) terpyridyl complexes of sulfur-containing bridging ligands[J]. *Dalton Transactions*, 2009(20):3911–3922.
- [76] SIU PHYLLIS K M, LAI S W, LU W, et al. A diiminoplatinum(II) complex of 4-ethynylbenzo-15-crown-5 as a luminescent sensor for divalent metal ions[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 2003(15):2749–2752.
- [77] SOTO M A, CARTA V, CANO M T, et al. Multiresponsive cyclometalated crown ether bearing a platinum(II) metal center[J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(7):2999–3006.
- [78] TZENG B C, HUANG Y C, LEE G H. Self-assembly of Pd(II) and Pt(II) complexes with 2, 2'-bipyridine-3, 3'-16-crown-4 containing porous channels through

- anion $\cdots\pi$  interactions[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2008, 11(5):557–560.
- [79] GUND A, KEPPLER B K. Structure of an antineoplastic platinum complex with a bipyridyl-crown ether[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1994, 33(2):186–188.
- [80] GUND A, KEPPLER B K, NUBER B. Five-coordinate platinum olefin complexes: synthesis,  $^1\text{H}$  NMR investigations, and crystal structure of a platinum  $\eta^2$ -ethylene crown ether complex[J]. *Inorganic Chemistry*, 1995, 34(10):2788–2790.
- [81] YOO J, SOHN Y S, DO Y. Synthesis, structures and antitumor activity of the first crown ester-linked bipyridyl platinum complexes[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1999, 73(3):187–193.
- [82] LUIS S V, FRIAS J C, BURGUETE M I, et al. Organization of the cavity in a bipyridyl crown ether through coordination with  $\text{PdCl}_2$ [J]. *Acta Crystallographica Section C*, 1998, 54(8):1093–1095.
- [83] LI S H, HUANG H P, YU S Y, et al. Self-assembly of coordination molecular baskets as inorganic analogues of cyclotrimeratrylenes (CTV)[J]. *Dalton Transactions*, 2005, 14:2346–2348.
- [84] NING G H, XIE T Z, PAN Y J, et al. Self-assembly of bowl-like trinuclear metallo-macrocycles[J]. *Dalton Transactions*, 2010, 39(13):3203–3211.
- [85] LIU L X, HUANG H P, LI X, et al. Coordination molecular hats binding acetonitrile via  $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$  interactions[J]. *Dalton Transactions*, 2008, 12:1544–1546.
- [86] CASTRO-JUIZ S, FERNÁNDEZ A, LÓPEZ-TORRES M, et al. Crown ether palladacycles as metalloligands: suitable precursors for tetranuclear mixed transition/non-transition metal complexes[J]. *Organometallics*, 2009, 28(23):6657–6665.
- [87] VÁZQUEZ-GARCÍA D, FERNÁNDEZ A, LÓPEZ-TORRES M, et al. Functionalized palladacycles with crown ether rings derived from terdentate [C, N, N] ligands. crystal and molecular structure of the dinuclear palladium/silver complex  $[\text{Pd}\{3, 4 - (\text{AgC}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6)\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{Me})=\text{NN}(\text{H}) (4' - \text{ClC}_4\text{H}_2\text{N}_2)\}(\text{PPh}_3)] [\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ [J]. *Organometallics*, 2011, 30(3):396–404.
- [88] FERNÁNDEZ A, LÓPEZ -TORRES M, CASTRO -JUIZ S, et al. Dimetalated crown ether schiff base palladacycles influence of the carbon chain length on the coordination mode of bidentate phosphines crystal and molecular structure of the novel complex  $[\text{Pd}_2\{1, 4 - [\text{C}(\text{H})=\text{N}\{9, 10 - (\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5)\text{C}_6\text{H}_3\}]_2 \text{C}_6\text{H}_2 - \text{C}2, \text{C}5\}(\text{Cl})_2\{\mu - \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2\}_2]$ [J]. *Organometallics*, 2011, 30(3):386–395.
- [89] LUCIO -MARTÍNEZ F, BERMÚDEZ B, ORTIGUEIRA J M, et al. A highly effective strategy for encapsulating potassium cations in small crown ether rings on a dinuclear palladium complex[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(26):6255–6258.
- [90] YAM V W W, TANG R P L, WONG K M C, et al. Synthesis and ion-binding studies of a platinum(II) terpyridine complex with crown ether pendant X ray crystal structure of  $[\text{Pt}(\text{trpy})(\text{S} - \text{benzo} - 15 - \text{crown} - 5)]\text{PF}_6$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2001, 40(3):571–574.
- [91] WATANABE L K, WRIXON J D, AHMED Z S, et al. Oxidative addition of tetrathiocins to palladium(0) and platinum(0): a route to dithiolate coordination complexes[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(26):9086–9093.
- [92] YAM V W W, TANG R P L, WONG K M C, et al. Syntheses, electronic absorption, emission, and ion-binding studies of platinum(II)  $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$  and terpyridyl complexes containing crown ether pendants[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2002, 8(17):4066–4076.

责任编辑: 何莉