

二氮环系配位化学的研究进展*

史学松 杜森 卜显和

(南开大学化学系, 天津 300071)

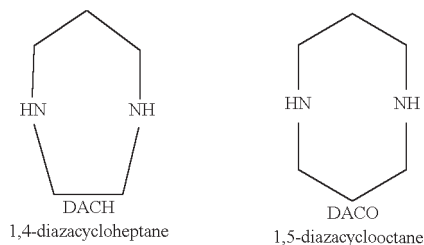
摘要 简述了二氮环系配位化学的研究进展, 重点介绍了本课题组所制备的代表性二氮环系功能配合物及其自组装规律.

关键词: 二氮中环配体, 配位化学, 超分子组装, 晶体结构

中图分类号: O641

中环二胺配体作为大环配体和开链配体之间的一类非常重要的体系, 具有特殊的空间结构和非常强的配体场效应^[1]. 1, 5-二氮环辛烷(DACO)(结构式见下图)作为最典型的二氮中环配体之一, 具有特殊的空间构象、较高的对称性以及金属离子配位时特定的构型, 使其在配位化学领域受到了较多关注^[2]. 由于DACO只有两个配位氮原子, 因此其配位化学性质相对简单, 研究也非常有限. 其次, 与大环多胺相比, DACO衍生物的配位化学还未得到系统深入研究. 通过对DACO骨架进行合理的设计和修饰, 如在氮原子处引入功能侧臂, 能够增强其与金属离子的配位能力, 因此有可能通过合理的配体设计来调节最终配合物的结构和性能, 从而达到有目的、控制性地获得所需要的具有特定结构和性质的目标产物, 这些方面的进展, 对配位化学和超分子化学等具有重要意义^[3-7]. 本文以DACO为代表, 简述二氮环系配位化学的研究进展, 并在此基础上简要概述本实验室的相关工作.

文中涉及的二个中环配体结构式如下:



1 DACO及其衍生物的配位化学研究概况

1.1 DACO的配位化学

Buhle等^[8]在1943年就合成了DACO, 但直到1966年, Musker和Hussain^[9]才首先制得了DACO的Cu^{II}和Ni^{II}配合物, 根据配合物的光谱及热力学数据, 他们推断配合物结构中的两个DACO八元环应为“船/椅”构象且处于反式排列(图1). 随后Royer等^[10]认为DACO环上的3(或7)位亚甲基分别和相邻两个亚甲基及两个氮原子处于同一平面内. 但是Hussain等^[11]重新测定的晶体结构否认了这一结果. Boeyens等^[12]也深入研究了此配合物, 并根据试验结果证实了DACO环亚甲基上的碳原子存在着无序现象, 且DACO环的构象和当初Musker等预测的相一致. DACO-铜配合物^[13-14]以及钴配合物^[15]的晶体结构也进一步证实了这一结果.

1.2 DACO衍生物的配位化学

由于DACO母体只含有两个氮原子, 因此与金属离子形成配合物时通常需要两个或两个以上的配体(或共配体)同时参与. 然而, 通过对其骨架进

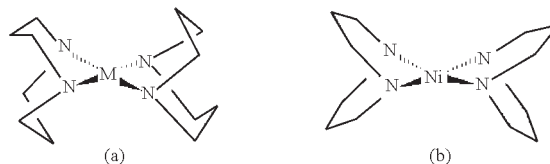


图1 (a) 文献[9]预测的[M(DACO)₂]²⁺结构示意图; (b) 文献[10]中晶体结构测定结果示意图

Fig. 1 (a) Possible structure for [M(DACO)₂]²⁺ in Ref. [9]; (b) A view of [Ni(DACO)₂]²⁺ in Ref. [10]

行合理的修饰与设计,如使用含有配位基团的功能侧臂取代 DACO 环的氮上的氢原子,即可形成具有多个配位点的 DACO 衍生物,从而改变其配位化学行为.

Legg 等^[16]在 1968 年首先报道了双羧基功能化 DACO 衍生物 1,5-二氮环辛烷-*N,N'*-二乙酸(1,5-diazacyclooctane-*N,N'*-diacetic acid, DACODA)的镍配合物. 研究表明,由于八元环 DACO 处于特定的“船/椅”构象,使得其 3(或 7)位亚甲基上的氢原子对另一个轴向配位点产生了屏蔽(位阻)效应,从而形成五配位化合物. 同时作者发现 DACODA- Co^{II} 配合物对氧化剂特别稳定. 此后 Billo^[17]研究了五配位配合物和四配位配合物在溶液中的相互转换. Chatterjee 和 Kaden^[18]及 Billo^[19]测量了 DACODA 系列金属配合物的稳定常数并研究了其生成和分解反应动力学.

1976 年, Legg 等^[20]研究了单取代 DACO 衍生物,三齿配体 1,5-二氮环辛烷-*N*-乙酸(1,5-diazacyclooctane-*N*-acetic acid, DACOMA)及其系列 Ni^{II} 、 Cu^{II} 、 Zn^{II} 配合物,通过这些配合物的光谱性质讨论了其空间配位构型,认为配合物中金属离子均处于五配位环境(图 2).

Darensbourg 等^[21]为了模拟含镍氢化酶的活性中心,通过在 DACO 环的氮原子上引入含硫功能侧臂对其进行修饰,进而合成出具有 N_2S_2 配位环境的 Ni^{II} 配合物. 然后,他们^[22-31]在适当的氧化条件下制备了其系列次磺化和亚磺化衍生物,并研究了其配合物的性质,发现可生成在氧作用下氢化酶的各个非活性态. 此外,他们^[32]在模拟 $[\text{NiFe}]_2\text{H}_2\text{ase}$ 活性中心的硫桥联 Ni-Fe 异金属双核结构方面也做了大量工作,并研究了它们的性质(图 3).

Tolman 等^[33]制备了系列单臂及双臂巯基配合物,以期模拟一氧化二氮还原酶(N_2OR)及细胞色素 c 氧化酶(CcO)中铜位体的活性中心(CuA),尽管这些配合物与 CuA 活性中心的结构具有明显差异,但对于实现其化学模拟具有一定的借鉴意义. 最近

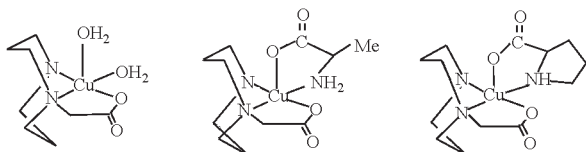


图 2 DACOMA-Cu 配合物示意图^[20]

Fig. 2 Structures for DACOMA-Cu complex^[20]

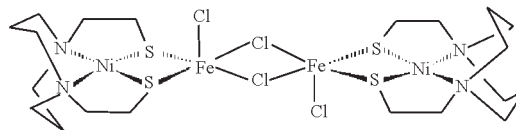


图 3 配合物 $[(\text{BME-DACO})(\mu\text{-Cl})\text{NiFeCl}_2]_2$ 的结构示意图^[32]

Fig. 3 Structural sketch map for complex $[(\text{bis}(\text{mercaptoethyl})\text{-DACO})(\mu\text{-Cl})\text{NiFeCl}_2]_2$ ^[32]

Tolman 等^[34]采取类似的合成策略,用异丙基-酚取代 DACO 衍生物与 Cu^{I} 反应制备了中性配合物,成功地模拟了半乳糖氧化酶的活性中间体 R. 研究表明此配合物对 O_2 的高反应活性与活性中间体 R 几乎完全类似.

此外,Halfen^[35]也合成了一系列双吡啶基取代二氮中环配体及其 Cu^{II} 配合物,并研究了这些配合物的结构、光谱、电化学性质及其对烯烃氮杂化反应的催化活性. 为了改进催化效果,他们^[36]进一步设计并合成了单取代的三齿配体,并从实验和理论上论证了后者强的催化效果. 同时,该课题组^[37]也合成了双吡啶基取代二氮中环配体及其 Fe^{II} 配合物,成功模拟了超氧化物还原酶的还原活性中心(SOR_{Red} , FeN_4S 配位环境)(图 4).

2 本课题组近年的相关工作

我们首先在前人工作的基础上对 DACO 本身的结构、构象及配位化学规律作了进一步的探索,在此基础上设计了 DACO 的杂环类、酚类及氨基酸类等的衍生物,并系统深入地研究了其配位化学性质,以下将作简要介绍.

2.1 DACO 的配位化学

为了进一步阐明 DACO 配合物体系中最基本的问题,我们^[38-39]合成了两个 DACO-Ni 配合物, $[\text{Ni}(\text{DACO})_2]\text{Br}_2$ (**1**) 和 $[\text{Ni}(\text{DACO})_2]\text{Br} \cdot \text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)(图 5),晶体结构表明 DACO 环在两个配

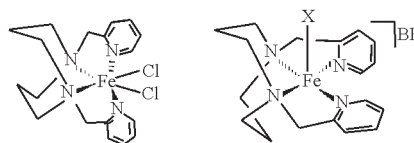


图 4 BpDACO- Fe^{II} 配合物的结构示意图^[37]

Fig. 4 Structural sketch map for a Fe^{II} complex with (1,5-bis(2-methylpyridine)-1,5-diazacyclooctane)^[37]

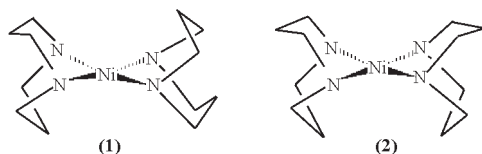


图 5 配位阳离子 $[\text{Ni}(\text{DACO})_2]^{2+}$ 在配合物中的排列方式和构象^[38]

Fig. 5 Conformation and arrangement of $[\text{Ni}(\text{DACO})_2]^{2+}$ ^[38]

(1) in $[\text{Ni}(\text{DACO})_2]\text{Br}_2$;

(2) in $[\text{Ni}(\text{DACO})_2]\text{Br} \cdot \text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

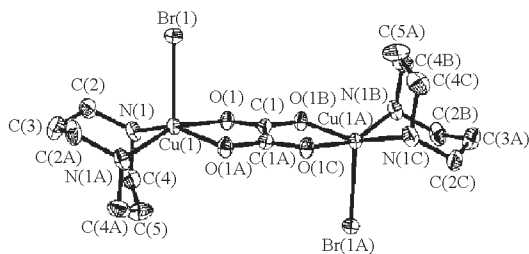


图 6 双核分子 $[\text{Cu}_2(\text{DACO})_2(\mu\text{-ox})\text{Br}_2]$ 的 ORTEP 图^[40]

Fig. 6 ORTEP view of complex

$[\text{Cu}_2(\text{DACO})_2(\mu\text{-ox})\text{Br}_2]$ ^[40]

合物中均采用“船/椅”构象。但是配合物 1 中两个 DACO 环采取中心对称的反式排列;而在配合物 2 中,两个 DACO 环间则为镜面对称顺式排列。应用量子化学计算方法得出这两种配位方式均可稳定存在。同时制得了 DACO-Cu 的草酸根桥连双核配合物^[40] (图 6),并研究了其磁性质。

2.2 杂环类 DACO 衍生物的配位化学研究

为了研究改变修饰 DACO 环上杂环侧臂的数量和种类对其过渡金属配合物的结构和性质产生的影响,我们合成了一系列含有功能杂环基团(咪啉、吡啶和咪唑等)的双取代和单取代 DACO 衍生物及其过渡金属(Cu^{II} , Co^{II} , Ni^{II})配合物,研究了相关配合物的晶体结构、溶液行为及磁性质,并在此基础上进一步总结了杂环类 DACO 衍生物的配位化学规律。

对于双取代的杂环衍生物^[41-43, 46-49],可得到一系列稳定的五配位单核配合物(图 7),并且发现杂环侧臂种类的改变对配合物的整体结构没有明显作用,但它们对中心离子的配位环境则会产生较大影响。而单取代杂环衍生物作为三齿配体^[44-49],则通常在桥联氯离子的辅助下,与铜离子形成双氯桥联双核配合物(图 8)或罕见的单氯桥联一维交替链状

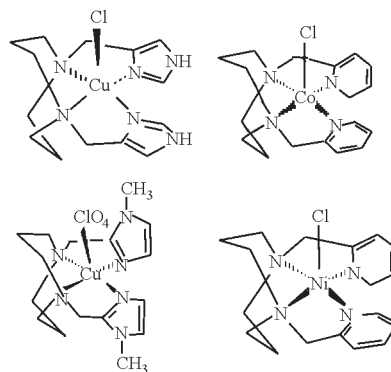


图 7 部分 DACO 双取代衍生物单核结构配位阳离子结构示意图^[43, 48-49]

Fig. 7 Structural sketch map for some mononuclear complexes with DACO bearing two additional functional donor groups^[43, 48-49]

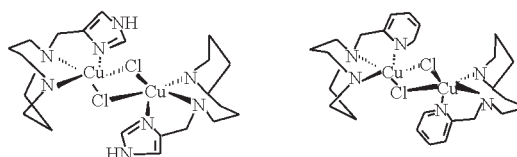


图 8 部分 DACO 单取代衍生物双核结构配位阳离子结构示意图^[46, 48]

Fig. 8 Structural sketch map for some dinuclear complexes with DACO bearing one additional functional donor group^[46, 48]

配合物(图 9)。由此可见,改变修饰 DACO 环上杂环侧臂的数量对其过渡金属配合物的结构将产生直接影响。结合咪唑等杂环本身的性质(是许多酶和功能蛋白质的重要组成部分),这些配合物可能作为典型的五配位模型化合物用于模拟各种天然金属酶。

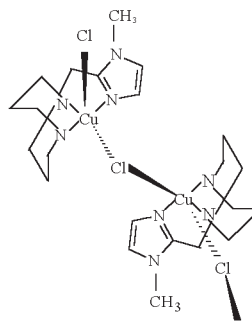


图 9 DACO-单咪唑铜的配合物一维无限交替链状结构示意图^[49]

Fig. 9 Structural sketch map for the one-dimensional infinite zigzag chain in the unit cell of a Cu^{II} complex with 1-(N-1-methylimidazol-2-ylmethyl)-DACO^[49]

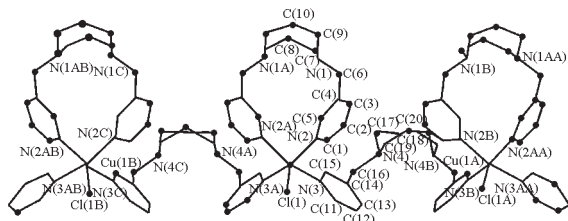


图 10 配合物 DACO- 双三位吡啶中配位阳离子单元的一维链状 ORTEP 图

Fig. 10 ORTEP view of the one-dimensional infinite chain in the unit cell of a Cu^{II} complex with 1,5-bis(3-methylpyridine)-DACO

此外,得到了两个非常规的三位、四位吡啶基双取代 DACO 衍生物(DACO 环上的氮原子不参与同金属离子的配位),它们作为桥联配体与铜离子分别形成具有顺、反两种配位模式的一维配位聚合物或顺式桥联双金属大环配合物(图 10、图 11). 后者^[45]中两个铜离子之间通过与氯离子的弱配位作用相连接,具有反常的铁磁耦合相互作用,并结合其晶体结构从理论上阐明了这种现象的成因,进一步完善了 Hatfield 所提出的双氯桥联双核铜配合物的磁-结构关系.

2.3 DACO 酚类衍生物的配位化学研究

基于大环多胺酚类衍生物可用于构筑金属-自由基多自旋耦合体系或者模拟某些含自由基的金属蛋白的活性中心,我们合成了两个最典型的单取代和双取代苯酚 DACO 衍生物,并研究了其配合物的结构和性质.

我们得到了一系列双取代和单取代的过渡金属配合物^[48-53]. 结果表明单取代苯酚配体与第一周期过渡金属离子 M^{II} 均形成具有中心对称结构的酚氧桥联的双核配合物,而双取代苯酚配体则相应形

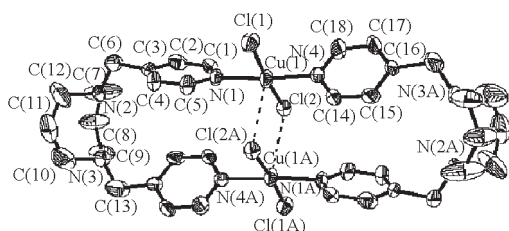


图 11 DACO- 双四位吡啶铜配合物中配位阳离子双核单元的 ORTEP 图^[45]

Fig. 11 ORTEP view of the dinuclear Cu^{II} complex with 1,5-bis(4-methylpyridine)-DACO^[45]

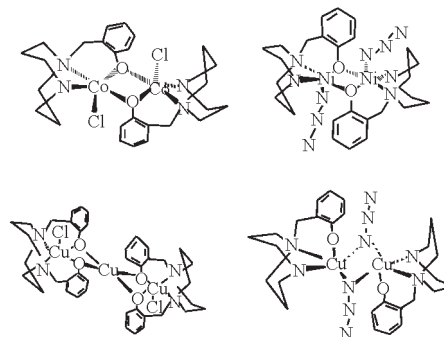


图 12 DACO- 单酚双核配合物结构图和 DACO- 双酚三核配合物结构图^[49-51]

Fig. 12 Structural sketch map for the dinuclear complexes with 1-(2-methylphenol)-DACO and trinuclear complex with 1,5-bis(2-methylphenol)-DACO^[49-51]

成酚氧桥联三核配合物(图 12). 在此基础上,重点研究了相关双核及多核配合物的磁性质,尤其是发展了酚氧桥联 Ni^{II} 配合物的磁-结构关系. 因此可利用此配位规律有针对性地系统研究某些具有特殊结构的多核配合物(如线性三核镍配合物)的磁性质,进一步探讨其磁-结构关系.

2.4 DACO 羧酸衍生物的配位化学研究

早在 1968 年,Legg 等就合成了双乙酸取代的 DACO 衍生物,并用置换法定向合成了其系列过渡金属配合物,但并未对此合成方法及晶体结构进行详细报导. 为了进一步验证这些结果并在此基础上研究定向置换合成配合物与自组装合成超分子化合物的区别,我们^[54]制备了配合物 $[\text{M}(\text{DACO-diacetic acid})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$) 并确定了它们的晶体结构(图 13).

人们常用羧酸根或醇盐类有机配体,通过反位阴离子作模板来获得具有特定空腔的笼状化合物^[55-57],但以阴离子作为模板的经结构表征的笼状配合物还比较罕见^[58-61]. 本实验室利用 DACO- 双

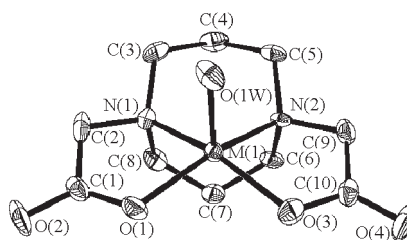


图 13 DACODA 单核金属配合物 ORTEP 图^[54]

Fig. 13 ORTEP view of a mononuclear complex with DACODA^[54]

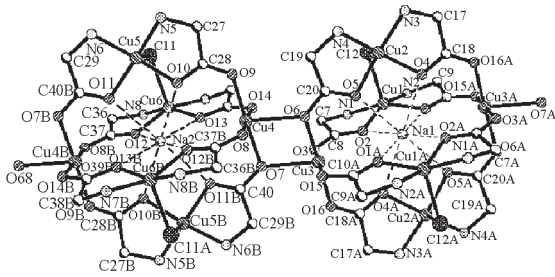


图 14 DACO- 双乙酸配体的铜配合物的两个不等价相联六核笼状单元的 ORTEP 图^[62]

Fig. 14 ORTEP view of the two nonequivalent Cu₆ cage units^[62]

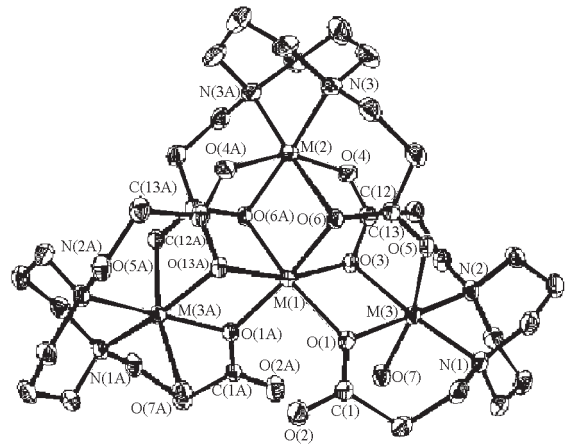


图 16 DACO- 双丙酸平面三角构型的四核 Ni^{II} 及 Co^{II} 簇合物 ORTEP 图^[63]

Fig. 16 ORTEP view of the tetranuclear Ni^{II} or Co^{II} cluster showing triangle planar geometry, which formed with bis(3-propionyloxy)-1,5-diazacyclo-octane^[63]

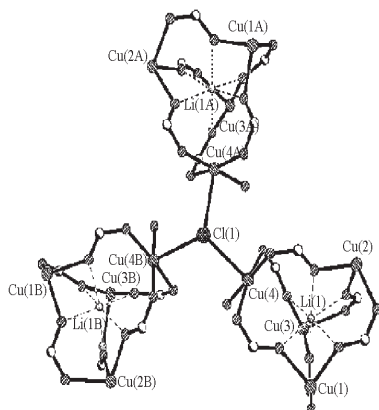


图 15 DACH- 双丙酸配体四面体笼状单元的 ORTEP 图^[62]

Fig. 15 ORTEP view of the Cu₄ tetrahedral cage unit^[62]

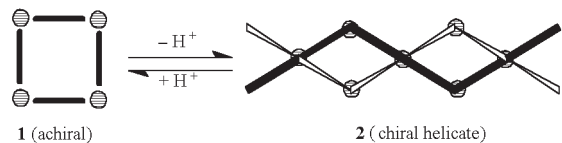


图 17 DACO- 双丙酸的非手性四核铜配合物与手性双链配合物的相互转化示意图^[64]

Fig. 17 Structural sketch map for the interconversion between the achiral discrete molecular square and the chiral double-chain architecture^[64]

乙酸和 DACH- 双丙酸分别与 Cu^{II} 离子在碱金属离子 (Na⁺ 或 Li⁺) 模板存在下, 通过自组装合成了两个结构迥异的具有八面体笼状单元的一维配位聚合物和以 μ₃-Cl 相连接的三个四面体配位笼所组成的十二核分子聚集体^[62], 确定了其晶体结构并详细研究了它们的磁耦合性质 (图 14, 15)。然而, 利用 DACO- 双丙酸^[63] 却得到首例具有平面三角构型的四核 Ni^{II} 及 Co^{II} 簇合物 (图 16), 其中 DACO 环采取罕见的“船/船”构象。为了实现根据不同的需要可控组装出具有特定结构和性质的功能化合物, 我们^[64] 设计了配体 DACO- 双丙酸, 发现在不同的 pH 条件下与 Cu(ClO₄)₂ 自组装得到了两种不同的产物: 具有非手性分子方结构的配合物以及具有自发拆分的手性双链结构的配合物, 且可通过调节 pH 值实现这二者间的转化 (图 17)。

综上所述, DACO 及其金属配合物中通常以

“船/椅”构象存在, 与金属离子配位时所形成的船式构象六元螯合环上中心亚甲基的一个氢原子可有效地屏蔽金属离子的第六配位点, 形成特定的五配位构型。而通过调节修饰 DACO 的功能侧臂的种类和数量, 可以选择性地得到具有不同配位模式和性能的单核、双核、三核及其它具有特殊结构的多核配合物, 以上结果表明此类配合物的结构和性质与配体的合理设计密切相关, 对这些配合物性能的进一步研究也展示了它们在分子器件、催化及磁工程材料等领域的潜在应用前景。以上工作是对中小氮杂环系配位化学的重要进展, 也揭示出功能修饰基团与配合物结构及性能之间的相关性, 这为具有特定构型的新型功能分子设计提供了一定的理论依据。我们也对其它二氮环系进行了研究, 限于篇幅不做详细介绍。这些结果表明: 看似简单的二氮环系, 也蕴藏着丰富的配位化学机会。

Reference

- 1 Thoen, V. J. ; Boeyens, J. C. A. ; McDougall, G. J. ; Hancock, R. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, **106**: 3198
- 2 Musker, W. K. *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, **117**: 133
- 3 Lehn, J. M. *Supramolecular chemistry-concepts and perspectives*. 1st Ed. Beijing: Beijing University Press, 2002: 1 ~ 11 [超分子化学 - 概念和展望. 北京: 北京大学出版社, 2002: 1 ~ 11]
- 4 Wolff, J. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, **35**: 2195
- 5 Davis, M. E. *Chem. Eur. J.*, **1997**, **3**: 1745
- 6 Saalfrank, R. W. ; Uller, E. ; Demleitner, B. ; Bernt, I. Synergistic effect of serendipity and rational design in supramolecular chemistry. In: *Structure and Bonding*. Fujita, M. (ed) . Berlin: Springer, **2000**, Vol. 96
- 7 Lalioti, N. ; Raptopoulou, C. P. ; Terzis, A. ; Aliev, A. E. ; Gerothanassis, I. P. ; Manessi-Zoupa, E. ; Perlepes, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, **40**: 3211
- 8 Buhle, E. L. ; Moore, A. M. ; Wiseloge, F. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1943**, **65**: 29
- 9 Musker, W. K. ; Hussain, M. S. *Inorg. Chem.*, **1966**, **5**: 1416
- 10 Royer, D. J. ; Schievelbein, V. H. ; Kalyanaraman, A. R. ; Bertrand, J. A. *Inorg. Chim. Acta*, **1972**, **6**: 307
- 11 Hussain, M. S. ; Ahmad, J. ; Haque, M. ; Khattak, G. D. *Trans. Met. Chem.*, **1986**, **11**: 155
- 12 Boeyens, J. C. A. ; Fox, C. C. ; Hancock, R. D. *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, **87**: 1
- 13 Murray-Rust, P. ; Murray-Rust, J. ; Clay, R. *Acta Cryst.*, **1980**, **B36**: 452
- 14 Hoshino, N. ; Fukuda, Y. ; Sone, K. ; Tanaka, K. ; Narumo, F. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, **62**: 1822
- 15 Steffen, E. D. ; Stevens, E. D. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1973**, **9**: 1011
- 16 Legg, J. I. ; Nielson, D. O. ; Smith, D. L. ; Larsen, M. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, **90**: 5030
- 17 Billo, E. J. *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, **37**: L533
- 18 Chatterjee, C. ; Kaden, T. A. *Helv. Chim. Acta*, **1975**, **58**: 1881
- 19 Billo, E. J. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1975**, **11**: 491
- 20 West, M. H. ; Legg, J. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, **98**: 6945
- 21 Mills, D. K. ; Reibenspies, J. H. ; Darensbourg, M. Y. *Inorg. Chem.*, **1990**, **29**: 4364
- 22 Farmer, P. J. ; Solouki, T. ; Mills, D. K. ; Soma, T. ; Russell, D. H. ; Reibenspies, J. H. ; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**: 4601
- 23 Farmer, P. J. ; Reibenspies, J. H. ; Lindahl, P. A. ; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**: 4665
- 24 Farmer, P. J. ; Solouki, T. ; Soma, T. ; Russell, D. H. ; Darensbourg, M. Y. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**: 4171
- 25 Font, I. ; Buonomo, R. ; Reibenspies, J. H. ; Darensbourg, M. Y. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**: 5897
- 26 Darensbourg, M. Y. ; Tuntulani, T. ; Reibenspies, J. H. *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**: 611
- 27 Darensbourg, M. Y. ; Farmer, P. J. ; Soma, T. ; Russell, D. H. ; Solouki, T. ; Reibenspies, J. H. *Act. dioxygen homogeneous catal. oxid.* In: Barton, D. H. R. ; Martell, A. E. ; Sawyer, D. T. Ed. *Proc. Int. Symp.* 5th. 1993: 209
- 28 Farmer, P. J. ; Verpeaux, J. N. ; Amatore, C. ; Darensbourg, M. Y. ; Musie, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**: 9355
- 29 Grapperhaus, C. A. ; Darensbourg, M. Y. ; Sumner, L. W. ; Russell, D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**: 1791
- 30 Bellefeuille, J. A. ; Grapperhaus, C. A. ; Buonomo, R. M. ; Reibenspies, J. H. ; Darensbourg, M. Y. *Organometallics*, **1998**, **17**: 4813
- 31 Kaasjager, V. E. ; Bouwman, E. ; Gorter, S. ; Reedijk, J. ; Grapperhaus, C. A. ; Reibenspies, J. H. ; Smeets, J. J. ; Darensbourg, M. Y. ; Gerecskei-Kovacs, A. ; Thomson, L. M. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**: 1837
- 32 Mills, D. K. ; Hsiao, Y. M. ; Farmer, P. J. ; Atnip, E. V. ; Reibenspies, J. H. ; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**: 1421
- 33 Houser, R. P. ; Tolman, W. B. *Inorg. Chem.*, **1995**, **34**: 1632
- 34 Jazdzewski, B. A. ; Young, Jr. V. G. ; Tolman, W. B. *Chem. Commun.*, **1998**: 2521
- 35 Halfen, J. A. ; Uhan, J. M. ; Fox, D. C. ; Mehn, M. P. ; Que, L. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**: 4913
- 36 Halfen, J. A. ; Fox, D. C. ; Mehn, M. P. ; Que, Jr. L. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**: 5060
- 37 Halfen, J. A. ; Moore, H. L. ; Fox, D. C. *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**: 3935
- 38 Du, M. ; Bu, X. H. ; Wang, G. C. ; Guo, Y. M. ; Zhang, R. H. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, **320**: 190
- 39 Du, M. ; Bu, X. H. ; Leng, X. B. ; Guo, Y. M. ; Zhang, R. H. *Acta Cryst.*, **2000**, **C56**: 1314
- 40 Du, M. ; Guo, Y. M. ; Bu, X. H. *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, **335**: 136
- 41 Du, M. ; Bu, X. H. ; Xu, Q. ; Shang, Z. L. ; Zhang, R. H. *J. Chem. Cryst.*, **2000**, **30**: 531
- 42 Du, M. ; Shang, Z. L. ; Xu, Q. ; Zhang, R. H. ; Leng, X. B. ; Bu, X. H. *Acta Cryst.*, **2000**, **C56**: 769
- 43 Du, M. ; Shang, Z. L. ; Leng, X. B. ; Bu, X. H. *Polyhedron*, **2001**, **20**: 3065
- 44 Du, M. ; Xu, Q. ; Guo, Y. M. ; Weng, L. H. ; Bu, X. H. *Chin. J. Chem.*, **2001**, **19**: 778
- 45 Du, M. ; Guo, Y. M. ; Bu, X. H. ; Ribasb, J. ; Montserrat, M. *New J. Chem.*, **2002**, **26**: 645
- 46 Bu, X. H. ; Du, M. ; Shang, Z. L. ; Zhang, L. ; Zhao, Q. H. ; Zhang, R. H. ; Shionoya, M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**: 1551
- 47 Du, M. ; Xu, Q. ; Guo, Y. M. ; Weng, L. H. ; Bu, X. H. *Chin. J. Chem.*, **2001**, **19**: 860
- 48 Bu, X. H. ; Du, M. ; Zhang, L. ; Shang, Z. L. ; Zhang, R. H. ; Shionoya, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**: 729
- 49 Bu, X. H. ; Du, M. ; Shang, Z. L. ; Zhang, R. H. ; Liao, D. Z. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**: 4190
- 50 Bu, X. H. ; Du, M. ; Zhang, L. ; Liao, D. Z. ; Tang, J. K. ; Zhang, R. H. ; Shionoya, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**: 593
- 51 Du, M. ; An, D. L. ; Guo, Y. M. ; Bu, X. H. *J. Mol. Struct.*, **2002**,

- 641: 193
- 52 Du, M. ; Weng, L. H. ; Leng, X. B. ; Bu, X. H. ; Zhang, R. H. *Acta Cryst.*, **2000**, **C56**: 1090
- 53 Xu, Q. ; Du, M. ; Guo, Y. M. ; Bu, X. H. *Acta Cryst.*, **2001**, **C57**: 893
- 54 Du, M. ; Guo, Y. M. ; Bu, X. H. *J. Chem. Cryst.*, **2002**, **32**: 127
- 55 Sangregorio, C. ; Ohm, T. ; Paulsen, C. ; Sessoli, R. ; Gatteschi, D. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, **78**: 4645
- 56 Sun, Z. M. ; Grant, C. M. ; Castro, S. L. ; Hendrickson, D. N. ; Christou, G. *Chem. Commun.*, **1998**: 721
- 57 Boskovic, C. ; Huffman, J. C. ; Christou, G. *Chem. Commun.*, **2002**: 2502
- 58 Klausmeyer, K. K. ; Wilson, S. R. ; Rauchfuss, T. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**: 2705
- 59 Contakes, S. M. ; Rauchfuss, T. B. *Chem. Commun.*, **2001**: 553
- 60 Saalfrank, R. W. ; Burak, R. ; Breit, A. ; Stalke, D. ; Herbst-Irmer, R. ; Daub, J. ; Porsch, M. ; Bill, E. ; Müther, M. ; Trautwein, A. X. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, **33**: 1621
- 61 Caulder, D. L. ; Powers, R. E. ; Parac, T. N. ; Raymond, K. N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**: 1840
- 62 Du, M. ; Bu, X. H. ; Guo, Y. M. ; Ribas, J. *Chem. Eur. J.*, **2004**, **10**: 1345
- 63 Du, M. ; Bu, X. H. ; Guo, Y. M. ; Zhang, L. ; Liao, D. Z. ; Ribas, J. *Chem. Commun.*, **2002**: 1478
- 64 Du, M. ; Bu, X. H. ; Guo, Y. M. ; Ribas, J. ; Diaz, C. *Chem. Commun.*, **2002**: 2550

Development of the Coordination Chemistry of Diazamesocycles*

Shi Xue-Song Du Miao Bu Xian-He

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The development of the coordination chemistry of diazamesocycles, mainly on the most typical 1, 5-diazacyclooctane (DACO) and its functionalized derivatives, are briefly reviewed. Our investigations on this aspects were highlighted.

Keywords: Diazamesocyclic ligands, Coordination chemistry, Supramolecular self-assembly, Crystal structures