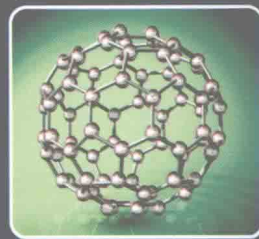
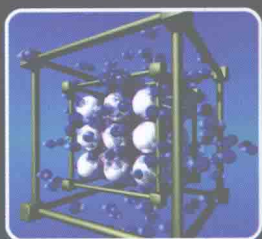


功能配合物研究进展

GONGNENG PEIHEWU YANJIU JINZHAN



主编：张岐

编写：袁文兵 徐洪伍 王平红 杜金凤

 原子能出版社

功能配合物研究进展

主编:张 岐

编写:袁文兵 徐洪伍

王平红 杜金凤

原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

功能配合物研究进展/张岐主编. —北京:原子能出版社,2007.6

ISBN 978-7-5022-3917-6

I. 功… II. 张… III. 络合物化学—应用—研究 IV. 0641.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 082812 号

内 容 简 介

全书分 4 章,介绍了近年来配位化学在稀土超分子配合物合成及其在发光与磁共振造影方面的应用、 d^{10} 金属双膦砌块的自组装研究、金属配合物与 DNA 相互作用、抗癌金属配合物领域的研究与进展,包括:合成、结构、性质与应用,同时给出一些研究实例。

本书适合于大专院校、高职高专及中等职业学校无机化学和相关材料化学专业的学生、教师和研究人员参考使用。

功能配合物研究进展

出版发行 原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100037)

责任编辑 张 梅

责任校对 冯莲凤

责任印制 丁怀兰

印 刷 保定市中画美凯印刷有限公司

经 销 全国新华书店

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 15

字 数 300 千字

版 次 2007 年 6 月第 1 版 2007 年 6 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-3917-6

印 数 1—1000 定 价 45.00 元

前 言

在化学发展史上,除研究简单的化合物外,还发现了两类复杂的无机化合物:即复盐和配合物。按照现代价键理论,配合物分子由配位键形成,通常由中心离子和配体两部分组成:中心离子位于配合物中心位置,是配合物的核心,通常由金属离子充当;配体是与中心离子以配位键结合的负离子或分子,氨基中的氮、羟基和水中的氧都是常见的配体。自瑞士化学家 A. Werner 奠定配位化学基础以来,特别是在现代结构化学理论和近代物理实验方法的推动下,配位化学已发展成为一个内容丰富、成果丰硕的学科,并广泛用于工业、农业、生物、医药等领域。我们计划出版系列丛书来介绍这一领域的部分研究进展内容,包括:合成、结构、性质与应用。本书将分四章,分别讨论稀土超分子配合物合成及其在发光与磁共振造影方面的应用、 d^{10} 金属双膦砌块的自组装研究、金属配合物与 DNA 相互作用、抗癌金属配合物的研究与进展。

第 1 章,配位超分子研究。自 1987 年 Lehn 提出超分子概念以来,人们在分子水平进行的各种超分子自组装及分子器件研究内容丰富,发展迅速。1987 年诺贝尔化学奖获得者 Lehn 在获奖演说中为超分子化学做出如下注释:超分子化学是研究两种或两种以上的化学物种通过分子间相互作用缔结而成为具有特定结构和功能的超分子体系的科学。超分子的形成虽非经典配位键,但与配位化合物同属给受体化学。超分子化学淡化了有机化学、无机化学、生物化学和材料化学之间的界限;着重强调了具有特定结构和功能的超分子体系;它的研究范围已经涉及到化学和化学之外的其他领域,如发光材料和医学探针造影等方面,并且取得了巨大的成果。本章主要介绍稀土超分子配合物合成及其在发光与磁共振造影方面的应用进展。

第 2 章,主要涉及膦配体与 d^{10} 过渡金属超分子自组装的合成,结构多样性和它们丰富的光学性质。长期以来,有机膦的研究一直受

到人们的广泛关注。膦配体在现代配位化学和催化化学中起着越来越重要的作用。最近,金属双膦砌块的自组装这一配位化学领域的研究方向得到了充分的发展。从最初的使用金属盐,双膦配体以及桥联配体进行自组装发展到使用金属双膦砌块与桥联配体进行自组装,进而又发展到使用一些具有潜在配位能力的金属砌块与金属双膦砌块进行自组装。大量结构新颖的同核和异核配合物被合成出来。另外,化学工作者们发现了这些配合物中的一些能显示出较好的发光性能。本章介绍这一领域的系统研究情况,设计合成具有光致发光性能的分子簇合物,发光机理方面的理论性的工作。

第3章,金属配合物与DNA相互作用。概述了DNA的结构及金属配合物与DNA的作用机制,简要总结了目前较为常用的抗癌药物与DNA相互作用的研究方法。详细讨论了采用黏度测定、电子吸收光谱、凝胶电泳和溴化乙锭荧光分析方法,给出了在 $\text{pH}=7.08$ 的Tris-HCl缓冲溶液中,一些金属配合物与小牛胸腺DNA的作用机制及其相互作用的模式的实例。

第4章,抗癌金属配合物研究进展。概述了对癌症起因由浅入深的认识,抗癌药物的发展历史与治疗机制,及未来靶向药物的开发策略与金属配合物在其中的可能用途。

本书适合于大专院校、高职高专及中等职业学校无机化学和相关材料化学专业的学生、教师和研究人员参考使用。

本书作为海南省精细化工重点实验室在功能配合物领域研究成果之一,得到国家自然科学基金(20762003、20761003)、国家863高技术(2005AA001240)和海南省自然科学基金(20302,20602)的部分资助。该书的出版还得到教育部热带生物资源重点实验室的大力支持以及关心本书出版的各位朋友的支持,同时,海南大学理工学院研究生杜金凤、吴姗姗、王海洋、顾海波、刘敏和刘海宽在本书的文字输入、图片整理和最终校验过程中做了大量的工作。海南大学理工学院姚伯元教授对书稿提出许多宝贵建议和修改意见,在此一并致谢。

由于编者水平所限,难免有不妥甚至谬误之处,恳请有关专家与读者批评指正。

编 者

2007年3月于海口

目 录

第 1 章 稀土超分子配合物合成及其在发光与磁共振造影方面的应用	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 三足配体化合物的介绍及研究进展	(2)
1.2.1 以氮原子为中心的三足体结构化合物	(3)
1.2.2 以碳原子为中心的三足体结构化合物	(5)
1.2.3 以 B 原子和 P 原子为中心的三足体化合物	(8)
1.2.4 以环为中心的三足体化合物	(9)
1.3 稀土配合物研究现状	(10)
1.3.1 发光研究	(11)
1.3.2 MRI 造影剂的研究	(15)
1.3.3 催化研究	(16)
1.3.4 结构研究	(17)
1.4 有机金属配合物电致发光材料研究进展	(23)
1.4.1 有机电致发光的基本原理	(23)
1.4.2 常用空穴传输材料和电子传输材料	(24)
1.4.3 常用发光层材料	(25)
1.4.4 有机金属配合物电致发光材料研究进展	(26)
1.5 基于稀土 Gd (III) 配合物的磁共振成像造影剂的研究进展	(34)
1.5.1 引言	(34)
1.5.2 磁共振成像造影剂的基本要求与分类	(35)
1.5.3 配合物造影剂的原理	(38)
1.5.4 磁共振成像造影剂的研究现状	(39)

1.5.5 作为 MRI 的典型配体结构	(43)
1.5.6 潜在磁共振成像造影剂稳定常数测定的研究进展	(60)
1.5.7 MRI 造影剂的制备方法	(69)
1.5.8 含 Gd^{3+} MRI 应用	(71)
参考文献	(74)
第 2 章 d^{10} 金属双膦砌块的自组装研究	(86)
2.1 引言	(86)
2.1.1 膦的研究情况	(86)
2.1.2 d^{10} 过渡金属的研究	(86)
2.1.3 d^{10} 金属与双膦配体形成的配合物的研究	(87)
2.2 金属双膦砌块与桥联配体的自组装	(87)
2.2.1 金属双膦砌块与卤素的自组装	(87)
2.2.2 金属双膦砌块与含硫或硫族元素化合物的自组装	(88)
2.2.3 金属双膦砌块与单硫族元素自组装的研究	(90)
2.2.4 $Cu(I)$ 双膦砌块与硫醇类配体的自组装	(95)
2.2.5 $Cu(I)$ 双膦砌块与 $[S_2C=C(CN)P(O)(OEt)_2]^{2-}$ 的自组装	(98)
2.2.6 $Ag(I)$ 双膦砌块与硫醇类配体的自组装	(99)
2.2.7 $Au(I)$ 双膦砌块与硫醇的自组装	(101)
2.2.8 金属双膦砌块和炔基配体的自组装	(108)
2.2.9 金属双膦砌块和含氮配体的自组装	(117)
2.3 金属双膦砌块与桥联配体的自组装	(123)
2.3.1 金属双膦砌块与含硫配合物的自组装	(123)
2.3.2 金属双膦砌块与炔基配合物的自组装	(141)
2.4 小结	(151)
参考文献	(152)
第 3 章 金属配合物与 DNA 相互作用	(157)
3.1 引言	(157)
3.1.1 DNA 的结构与特性	(158)
3.1.2 DNA 靶向化合物与 DNA 相互作用的研究	(161)
3.1.3 小结	(177)
3.2 探索新型配合物与 DNA 作用的意义	(178)
3.3 鬼臼酞肼金属配合物与 DNA 相互作用的研究	(179)

3.3.1 引言	(179)
3.3.2 实验部分	(182)
3.3.3 结果与讨论	(184)
3.4 金属羰基化合物与 DNA 相互作用的研究	(193)
3.4.1 引言	(193)
3.4.2 原子簇化合物十二羰基三铁与 DNA 相互作用	(194)
3.4.3 结果与讨论	(195)
3.4.4 原子簇化合物十羰基二锰与 DNA 相互作用	(197)
3.4.5 结果与讨论	(198)
3.5 结论	(199)
参考文献	(200)
第 4 章 抗癌金属配合物	(209)
4.1 引言	(209)
4.1.1 对癌症起因的认识	(209)
4.1.2 自由基诱发癌症的认识	(211)
4.2 抗癌药物研究	(213)
4.2.1 抗癌药物研究的历史	(213)
4.2.2 经典抗癌药物的种类及作用原理	(214)
4.2.3 抗癌药物的总体发展方向	(216)
4.3 抗癌金属配合物的研究现状	(219)
4.3.1 铂系抗癌金属配合物	(222)
4.3.2 西佛碱(Schiff base)—金属配合物	(222)
4.3.3 缩氨基硫脲衍生物类金属配合物	(223)
4.3.4 其他类型的抗癌金属配合物	(224)
4.3.5 生物体内金属酶类及其模拟物	(225)
4.3.6 小结	(225)
参考文献	(227)

第 1 章 稀土超分子配合物 合成及其在发光与磁共振 造影方面的应用

1.1 引言

自 1987 年 Lehn 提出超分子概念以来,人们在分子水平进行的各种超分子自组装及分子器件研究内容丰富,发展迅速^[1,2]。超分子可定义为由多个分子通过分子间的“弱相互作用”而形成的复杂而有组织的体系。这种“弱相互作用”包括静电引力、分子间力、氢键、弱配位键、 π - π 堆积相互作用等等。这些作用键能虽不及一般共价键的 5%~10%,但是具有累加性,而使整个分子间作用能也可能相当大。1987 年诺贝尔化学奖获得者 Lehn^[3]在获奖演说中为超分子化学作出如下注释:超分子化学是研究两种或两种以上的化学物种通过分子间相互做用缔结而成为具有特定结构和功能的超分子体系的科学。超分子的形成虽非经典配位键,但与配位化合物同属给受体化学。超分子化学淡化了有机化学、无机化学、生物化学和材料化学之间的界限。着重强调了具有特定结构和功能的超分子体系。它们的发展不仅与分子自组装、分子器件的研究密切相连,而且与大环化学发展息息相关。

超分子构筑单元之间的相互作用力的方向及强度对超分子聚集体的构筑起着关键作用。分子间氢键^[4]、 π - π 堆积相互作用已经广泛用于构筑大的多组分聚集体。金属配位作用也广泛用于设计自组装聚集体,并由此发展起来了一门新的学科领域——金属超分子化学。金属超分子化学(Metallosupramolecular Chemistry)主要是研究用金属离子来控制含有金属配位域(Metal-Binding Domain)的分子组分的自组装过程^[5]。金属离子一般都具有比较特征的配位数和配位构型,这些特征将与多齿配体固有的键合性质相联系。组装过程将由金属离子的受体性质(离子的大小、配位数目和配位构型)和配体的给体性质(给体原子的数目和空间排布)所决定。利用这一基本的自组装(self-assembly)模型,就可以设计合成出大量结构新颖而有用的组装体——金属超分子^[6]。

由于稀土离子具有独特的电子结构与成键特征且其配位结构高度可调,相应的稀土配合物能表现出独特的光、电、磁性质,有望在医学(作为荧光探针与标记^[7,8]、磁共振造影剂^[9-11]等),新材料^[12-14]、仿生、催化^[15]以及分子器件^[16,17]等领域得到广泛应用。因此,合成并通过自组装得到具有新奇结构、优良性质的功能性稀土配合物的研究成为当前稀土配位化学、超分子化学、分析化学、材料、医学等研究领域中的热点课题之一。由于稀土离子在配位时表现出高而多变的配位数,设计、合成性能稳定的稀土离子的多齿螯合配体已成为当今很有意义及挑战性的工作。

三足配体作为构筑超分子结构的基本单元,现在研究得比较多,而且也是我们的重点研究内容,所以在这里介绍一下三足配体的内容。

1.2 三足配体化合物的介绍及研究进展

三足体化合物(tripodal compounds)是一类特殊的配体。它是通过一个顶端原子(apical atom)或基团(apical group)连接三条至少各有一个配位点侧链的化合物(如图 1.1)^[18]。根据其末端基和杂原子的种类不同大致可分为:醚型、酯型、酰胺型、醚-酰胺型(ether-amide type)、Schiff 碱型、羧酸型、酚型、多咪唑型、多吡唑型等。

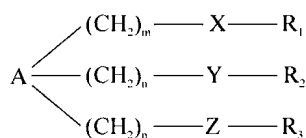


图 1.1 三足体化合物结构示意图

A=C, N, B, P 或大环; X, Y, Z: 杂原子(N, O, S, P 等); 末端基 R₁, R₂, R₃: 氢、烷基、芳香基或其他。

三足体是一种半刚性结构的化合物,三条侧链可自由翻转形成大小合适的空腔以便与不同的客体分子或离子结合,加之侧链取代基的多样性,使其具有丰富多变的立体配位结构;长期以来它在配位化学、有机金属化学等研究领域有着广泛的应用^[19-21]。此外,研究还表明,在自然界生物细胞中许多金属离子载体也具有三足体的骨架结构,它通过侧链的配位点与金属离子结合而实现在生物体内的传输过程^[22-24],这对于维持生物体的正常生理活动有重要的意义。目前,有关三足体金属配合物在生物模拟方面(铜蓝蛋白模拟^[25]、细胞色素 C 模拟^[26]、SOD 模拟^[27]等)得到广泛的研究,其中一些在生物、医学、催化等方面显示出了良好的应用前景。另外, C₃-对称或不对称的三足体与金属离

子结合以后通过自组装可形成各种有序的特殊拓扑结构如螺旋体(helicates)、线性链状(catenates)、笼状(cages)、箱状(boxes)、栅栏状(grid)、三维网状、蜂窝状、金属冠醚(metallacrown)及高对称性的簇合物(clusters)等(如图 1.2),因此三足体化合物在晶体工程(crystal engineering)、功能材料设计方面也有潜在的应用前景^[28]。

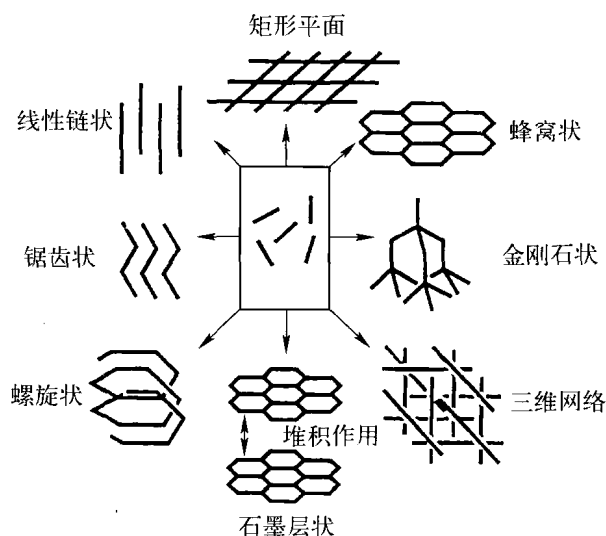


图 1.2 结构基元的超分子自组装

三足配体及其配合物的研究是配位化学领域的热点研究课题之一。目前将此类化合物分成以下几类：

1.2.1 以氮原子为中心的三足体结构化合物

以氮原子为中心创建起来的三足体结构化合物有两种形式：具有 C_3 对称结构和不具有 C_3 对称结构。其侧链一般由席夫碱、芳香杂环、脂肪族胺、酰胺以及开链穴醚等构成(见图 1.3 所示)。

从图 1.3 看出,以 N 原子为中心的三足体,主要以 Tren(胺三乙胺)为基本骨架,末端连上不同基因构成。通常配体中配位链的柔韧性对配合物的构型有较大影响。如结构刚性较大的化合物 1 与 Mn^{2+} 形成的配合物为七配位的单帽反三棱柱结构^[29],若其 $C=N$ 双键还原后,则成为结构不具有刚性的化合物 2,其与 Mn^{2+} 形成的配合物为六配位的八面体结构^[30]。

吴世康等^[31]以萘酚基取代的三足胺化合物 11 为荧光探针,通过观测它与 DNA 结合后引起的荧光变化来研究两者的作用机理。结果表明主体分子与

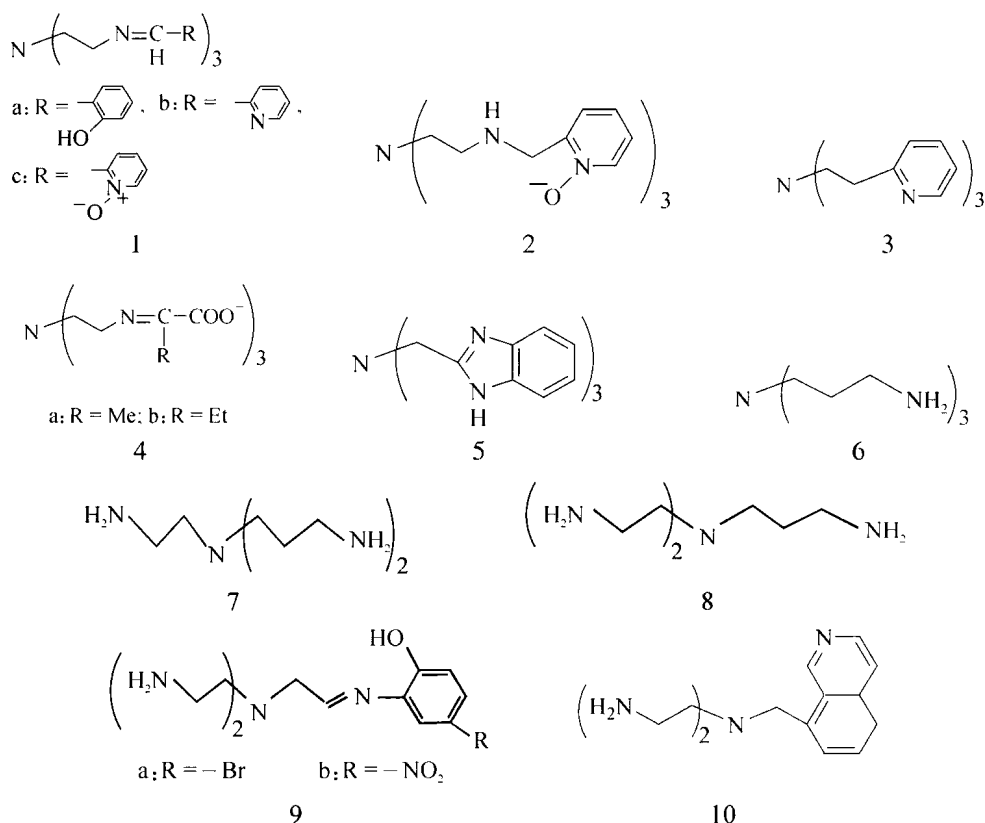
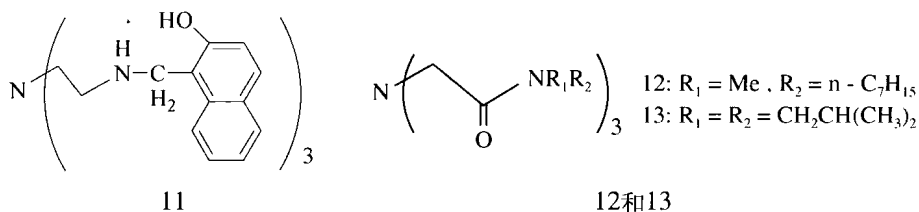


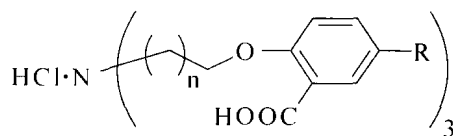
图 1.3 以 N 为中心的三足体化合物

DNA 结合后,其自身荧光发生猝灭。DNA 分子与探针分子萘酚基间的光诱导电子转移作用,引起了主体分子荧光猝灭,同时还存在着与萘酚基的质子转移有关的问题。三足萘酚基取代的多胺开链化合物与 DNA 分子间表现出较强的结合作用,通过 DNA 分子诱导化合物分子内萘酚基的质子解离平衡的变化,为研究 DNA 分子与有机小分子的相互作用,提供了一种新手段。



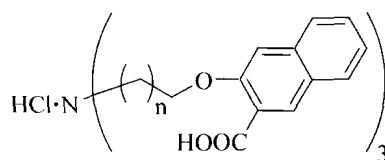
N 中心三足体结构化合物作为离子载体在离子选择性电极方面的应用一直是人们感兴趣的研究课题。如化合物 12 在多种碱金属与碱土金属离子共存的体系中能有效地选择识别 Ca^{2+} 离子,而化合物 13 表现不出选择性,说明离子载体结构将影响电极的选择性能^[32]。多芳香羧酸取代的三足体 14 和 15 对

UO_2^{2+} 表现出选择性,有望成为 UO_2^{2+} 离子的萃取剂^[33]。



$$\begin{aligned} n &= 1, 2 \\ R &= \text{H}, -(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3 \end{aligned}$$

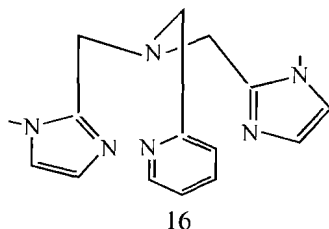
14



$$n = 1, 2$$

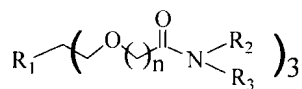
15

三足体金属配合物在生物模拟方面也得到广泛研究。化合物 13 的铁、铜配合物可用于模拟甲基单氧化酶(MMO)及铜蛋白体系的研究^[34]。咪唑类三足体 16 与 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 或 Zn^{2+} 的配合物被用于模拟超氧化物歧化酶(SOD)的活性中心^[27,35,36]。



1.2.2 以碳原子为中心的三足体结构化合物

目前合成出以 C 原子为中心的含氧配位原子的三脚架结构化合物一般具有 C_3 对称性,侧链含有氨基酸、酰胺、羟胺等。1987 年, A. Shanzer 及其合作者用 $\text{EtC}(\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{COOC}_6\text{Cl}_5)_3$ 和相应的氨基酸衍生物缩合得到离子载体模型化合物 17a-c^[37], 18a-f, 19a-d, 37^[38], 20a-b, 21a-b^[39], 22a-f^[40]。



17a; $n=2$, $R_1=\text{Et}$, $R_2=\text{H}$, $R_3=\text{CH}(\text{i-Bu})\text{CONH-i-Pr}$

17b; $n=2$, $R_1=\text{Et}$, $R_2=\text{H}$, $R_3=\text{CH}(\text{i-Bu})\text{COOMe}$

17c; $n=2$, $R_1=\text{Et}$, $R_2=\text{H}$, $R_3=\text{CH}(\text{i-Bu})\text{CON}(\text{Me})\text{-OH}$

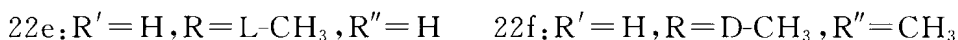
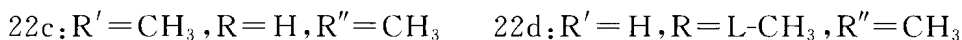
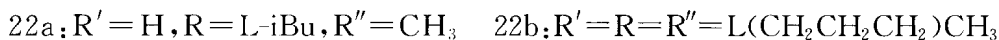
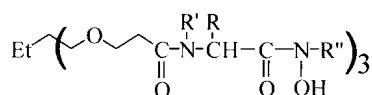
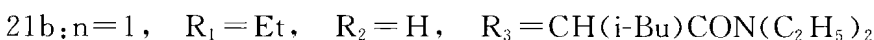
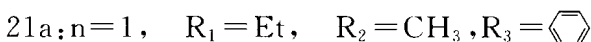
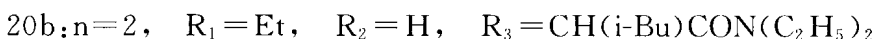
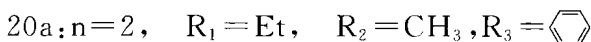
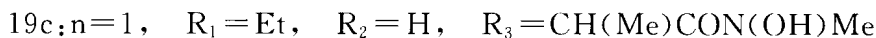
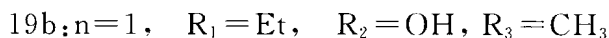
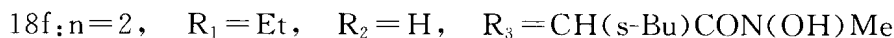
18a; $n=2$, $R_1=\text{Et}$, $R_2=\text{H}$, $R_3=\text{C}_7\text{H}_{15}$

18b; $n=2$, $R_1=\text{Et}$, $R_2=\text{OH}$, $R_3=\text{CH}_3$

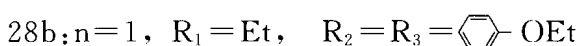
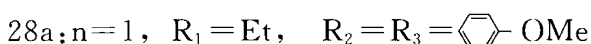
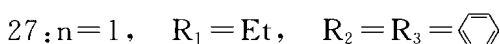
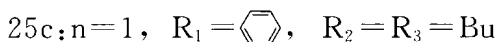
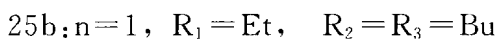
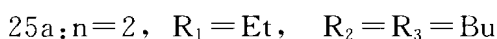
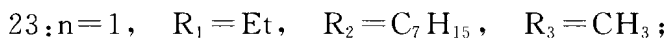
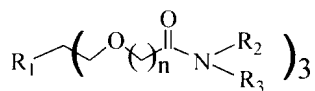
18c; $n=2$, $R_1=\text{Et}$, $R_2=\text{H}$, $R_3=\text{CH}(\text{Me})\text{CON}(\text{OH})\text{Me}$

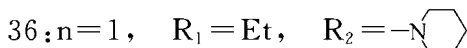
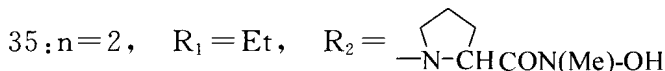
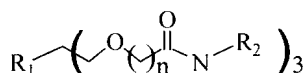
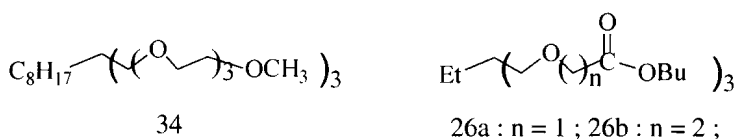
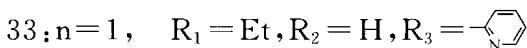
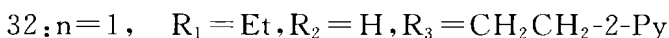
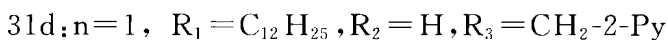
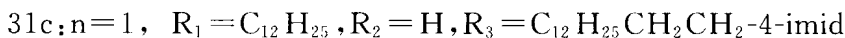
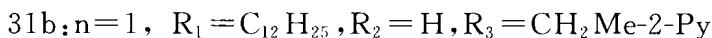
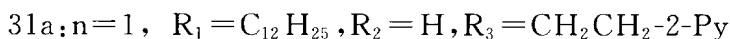
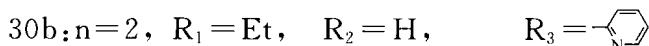
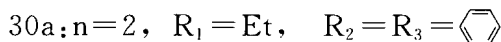
18d; $n=2$, $R_1=\text{Et}$, $R_2=\text{H}$, $R_3=\text{CH}(\text{i-Bu})\text{CON}(\text{OH})\text{Me}$

18e; $n=2$, $R_1=\text{Et}$, $R_2=\text{H}$, $R_3=\text{CH}_2\text{CON}(\text{OH})\text{Me}$



化合物 18d, 19d, 20b 和 21b 中形成的链间氢键限制了分子的构象自由度, 亚甲基链的长度影响化合物的生物活性及其配合物的性质, 仅含两个亚甲基的化合物具有生物活性, 20b 与 Ca^{2+} 可形成稳定的手性配合物; 而含一个亚甲基的化合物 21b 与 Ca^{2+} 形成八面体配合物, 无生物活性。化合物 17a-c 对 *Arthrobacter flavescens* 的生长有促进作用。1991 年, A. Shanzer 等用 Ca^{2+} 控制分子的构象, 在极性溶剂中得到了化合物 20 的 Ca^{2+} 螺旋结构配合物。这打破了仅在非极性溶剂中形成的链间氢键和仅具有 C_3 -对称性的三肽形成螺旋构象的历史, 给人们提供了另一种控制物质构象的方法。



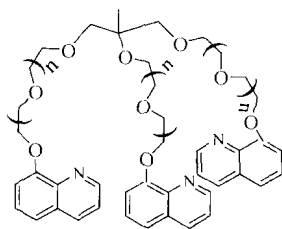


碳中心三脚架结构化合物作为离子载体在离子选择电极方面的应用也是人们感兴趣的研究领域之一。由化合物 23 和 24 制得 Na^+ 选择电极的活性可与玻璃选择电极相媲美,并克服了传统微型玻璃电极的缺点^[41]。R. A. Steiner 等^[42]在利用三脚架结构化合物 25, 26 研究载体结构改变对电极选择性能的影响时发现含有一个亚甲基的化合物 25b, c 不仅具有好的 Na^+/K^+ 选择性,还具有良好的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 选择性,是一种有用的 Ca^{2+} 离子选择电极。

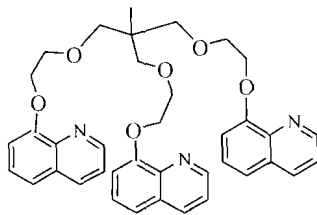
K. Rita 等人^[43]合成以丙三醇为骨架的化合物 37a-d 对 Na^+ 的选择性萃取能力比以三羟甲基乙烷为骨架的化合物 38a-c 强。说明在设计合成萃取剂时,选择适当的 C 中心骨架是十分重要的。

在 A. Shanzer 等人的工作基础上,考虑到三个含配位原子侧链的三脚架结构化合物具有很好的易变性,且杂环和胺类是生物体内常见的结构,合成了化合物 33, 36, 28c-d^[44],研究结果表明其对碱金属离子有较好的液膜传输行为,其与过渡金属(Co(II)), (Zn(II)), (Cu(II)), (Ni(II)) 和稀土金属(La(III)), (Y(III)),

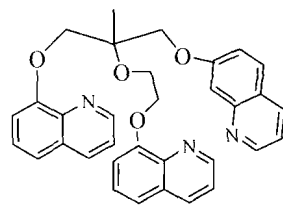
Nd(Ⅲ), Ce(Ⅲ), Sm(Ⅲ), Eu(Ⅲ))的配合物有很好的稳定性。



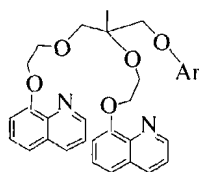
37a: $n = 0$; 37b: $n = 1$



37c



37d



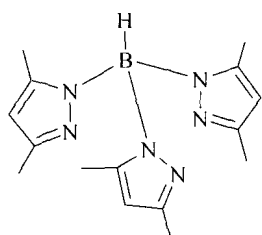
38a: Ar =

38b: Ar =

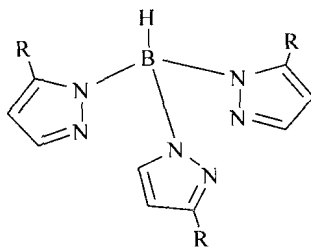
38c: Ar =

1.2.3 以 B 原子和 P 原子为中心的三足体化合物

以 B 原子为中心的三足体化合物。大多为含三个吡唑环的硼酸盐化合物,如 39 和 40。它们一般通过三个吡唑环的三个氮原子以三配位螯合形式与金属离子配位,并覆盖配位多面体的一个面^[45]。在生物化学领域,三硼酸盐的三个吡唑环可用于三咪唑基配位的结构和电子模拟研究。咪唑环配位发生在许多金属蛋白的活性中心^[46-49],它们的金属配合物一般形成了四配位的假四面体结构。

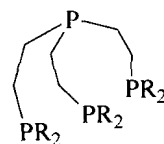


39



40

a: R = , b: R = , c: R =



a: R = Me; b: R = Ph

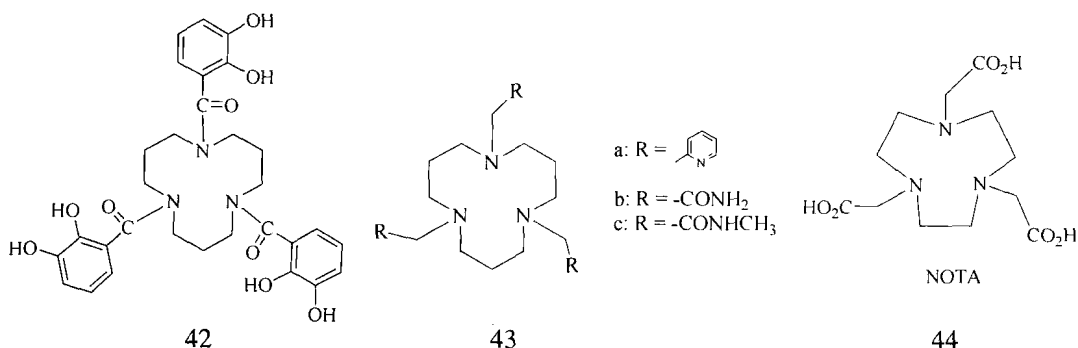
41

以 P 原子为中心的三足体化合物,常见结构为四个原子均参与配位的磷化合物^[50]。如化合物 41。由于 P 原子的强配位性能使得它与金属离子形成很稳定的配合物。该类化合物可作为许多有机反应的催化剂^[51,52]。

1.2.4 以环为中心的三足体化合物

(1) 以三氮杂环为中心的三足体化合物

以三氮杂环为骨架,通过 N 原子上的取代反应引入侧链可得一类结构和性能特殊的三足结构的化合物^[53-55]。如化合物 42 和 43^[53]不仅可以和 Fe^{3+} 配体,还能与 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等过渡金属离子配位形成不同结构的配合物。例如化合物 43a 通过六个氮原子与 Ni^{2+} 形成扭曲的八面体结构配合物,而和 Cu^{2+} 形成正方锥形配合物^[54]。



以 1,4,7-三氮环壬烷为原料合成的 1,4,7-三氮环壬烷-N,N',N''-三乙酸钠化合物 44 (NOTA) 与中性 ^{67}Ga 和 ^{111}In 形成的配合物在同位素诊断中有极好应用价值,可选择性地保留在肿瘤组织一段时间,其中 ^{111}In 的配合物注射 2 小时后,在肿瘤/血液和肿瘤/肝脏的比例分别为 16 : 1 和 12 : 1。因此具有肿瘤造影剂的功能,可很好的作为 MRI(磁共振成像)胆囊系统造影剂,且剂量很低,短期可从体内清除^[56]。

(2) 以内酯环为中心的三足体化合物

Enterobactin 45 是已知最强的天然铁载体^[57,58],是以内酯环为中心的三足结构化合物。它可以结合铁(Ⅲ)并将其传入细胞内供生物体利用。Enterobactin 的内酯环由三个 L-丝氨酸残基组成,每个丝氨酸残基上连有一个邻苯二酚基团,它通过六个酚氧原子与铁(Ⅲ)配位生成八面体配合物。

(3) 以苯环为中心的三足体化合物

以苯环为中心的三足体化合物是 Enterobactin 45 的类似物。Weitle 等^[53]以 Enterobactin 为模型合成了化合物 46a,可以在生物体内有效地传输铁。但由于环骨架的刚性引起的张力,使得 Fe^{3+} 配合物稳定性远低于 Enterobactin 的