

三脚架结构化合物及其配合物研究进展

卢会杰 尹明彩 樊耀亭* 侯红卫 吴养洁*

(郑州大学化学化工学院, 郑州 450052)

本文按三脚架结构化合物中心部分构成的不同, 分四类对配体及其配合物的结构、性能进行了介绍。(1)以环为中心的三脚架结构化合物; (2)以氮原子为中心的三脚架结构化合物; (3)以碳原子为中心的三脚架结构化合物; (4)以硼原子及磷原子为中心的三脚架结构化合物。

关键词: 三脚架结构化合物 配合物 过渡金属 稀土
分类号: O614 O621.2 O641.4

金属离子在生命系统中起着重要作用。生物细胞对金属离子的吸收和利用是通过离子载体(ionophore)来完成的。自然界存在着多种离子载体, 它们控制着生物体内金属离子的平衡^[1, 2]。例如属于铁载体的 Enterobactin 和 Ferrichrome^[3, 4]具有三脚架式结构, 它们通过其三条配位链和三价铁离子配位, 在生物体内传输铁。以 Enterobactin 和 Ferrichrome 为模型, 一些三脚架结构化合物及其配合物已被合成出来^[5~21]。研究发现某些三脚架配体与稀土离子配位可得到具有三脚螺旋拓扑结构的配合物^[22]。深入研究它们的结构和功能, 对于研究生物界普遍存在的螺旋结构的形成机理和螺旋链的识别具有重要意义。

三脚架结构化合物及其配合物的研究是配位化学领域的热点研究课题之一。为对该类化合物及其配合物的研究现状有更深入的了解, 本文以中心部分构成的不同, 分五类对三脚架结构化合物及其配合物的结构和性能等进行介绍:(1)以环为中心的三脚架结构化合物; (2)以氮原子为中心的三脚架结构化合物; (3)以碳原子为中心的三脚架结构化合物; (4)以硼原子及磷原子为中心的三脚架结构化合物。

1 以环为中心的三脚架结构化合物

1.1 天然铁载体中的三脚架结构化合物

已知最强的天然铁载体之一 Enterobactin **1**^[23, 24]是以内酯环为中心的三脚架结构化合物。它由 *E. coli* 及其它肠道细菌产生, 用于结合铁(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)生成八面体配合物 **2**, 最优构型的稳定常数为 $K_f = 10^{52}$ ^[25]。Rastetter W. H. 等^[26]通过对 Enterobactin 及其对映体 enantioenterobactin 的研究发现, 由于膜的外层蛋白质受体对铁载体配合物的手性识别有很高的专一性, 所以 Fe-enantioenterobactin 不能为细胞

收稿日期 2001-04-23。收修改稿日期: 2001-05-22。

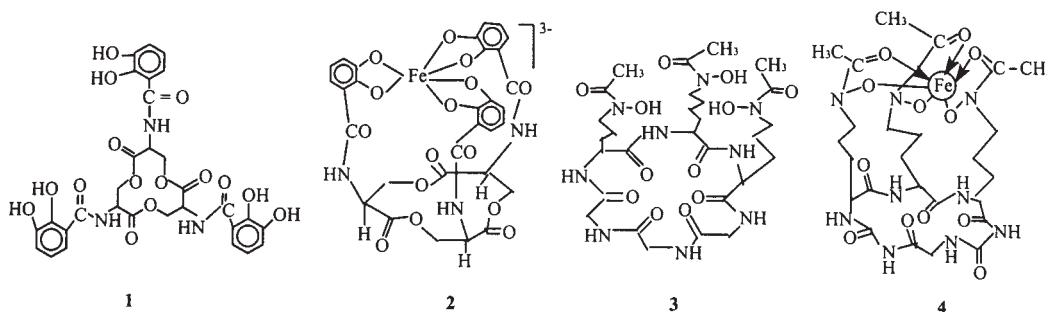
国家自然科学基金资助项目(No. 29871025)。

* 通讯联系人。

第一作者: 卢会杰, 男, 39岁, 副教授, 研究方向: 功能配合物。

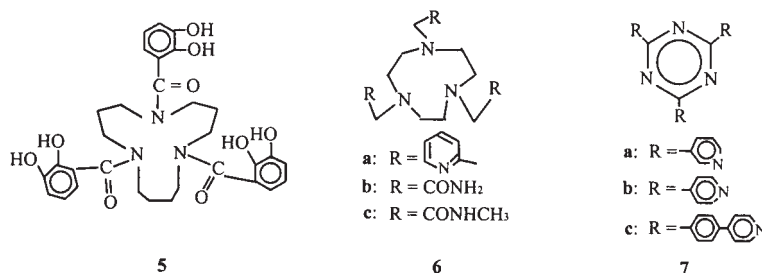
所吸收。Shanzer A. 等^[15]利用 Enterobactin 的结构类似物对其铁(III)的配合物及构象进行了研究,发现 Enterobactin 具有 Δ -cis 构象,其形成与氢键的生成有关。

另一种天然铁载体是以内酰胺环为中心的三脚架结构化合物 Ferrichrome **3**^[27, 28]。它由 *Ustilago Sphaerogena* 产生,在生物体内通过与特殊膜受体和传输蛋白的作用传输铁离子,并对动、植物的生长有促进作用^[29, 30]。与 Enterobactin 相似, Ferrichrome 也是通过环骨架上引出的三条支链形成一个八面体的离子结合空腔;但不同之处在于, Ferrichrome 不具有 C_3 -对称性,配位基是羟胺基而不是邻苯二酚基。其铁(III)的配合物 **4** 具有 Δ -cis 构型。

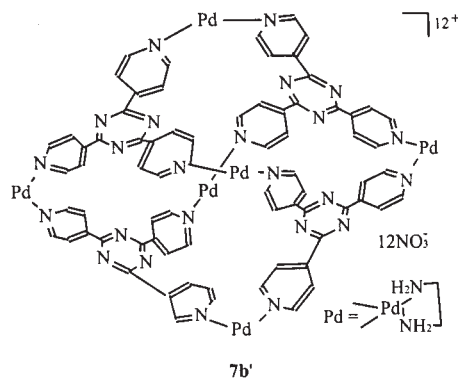
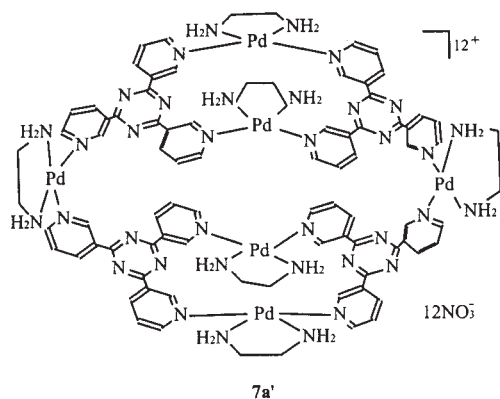


1.2 以三氮杂环为中心的三脚架结构化合物

以三氮杂环为母体,通过引入三条侧链可制得一类具有特殊结构和性能三脚架化合物^[13, 31~35]。这类化合物大多具有 C_3 -对称性。Weitle 等人^[13]合成的化合物 **5** 和 **6** 不仅可以和铁(III)配位,还能与铜(II)、镍(II)等过渡金属离子配位形成不同结构的配合物。例如化合物 **6a** 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^[31]。又如化合物 **6b** 以环上的三个氮原子和三条侧链上酰胺的氧原子通过六齿配位与 Ni^{2+} 形成八面体构型配合物,而 **6c** 通过环上的三个氮原子和两条侧链上酰胺的氧原子以五齿配位的方式与 VO^{2+} 离子形成一扭曲的八面体^[32]。



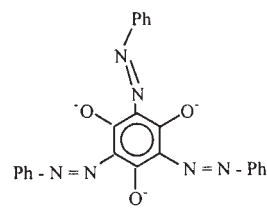
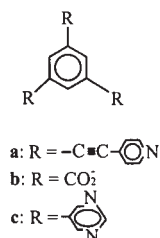
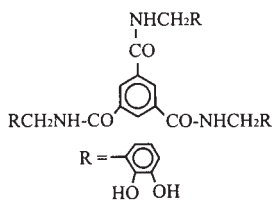
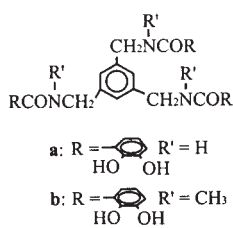
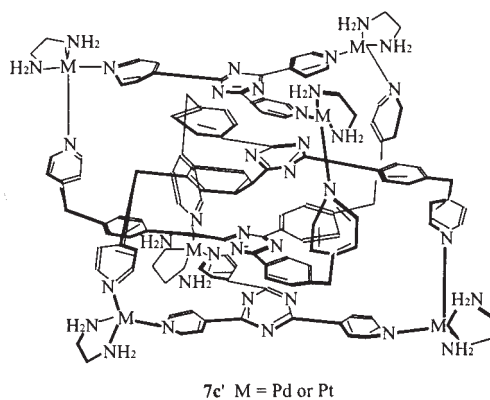
以 1,3,5-三嗪为中心,以吡啶环为侧链创建的三脚架结构化合物 **7**,由于具有较明显的平面结构,可以和钡或铂离子通过平面配位,以桥联的方式自组装成具有纳米级环空腔的笼状结构配合物。如将化合物 **7a** 和硝酸乙二胺合钡的水溶液共热可得到由六个钡离子和四个配体 **7a** 形成的 M_6L_4 型大环配合物 **7a'**^[33],其结构形状似碗,空腔大小为 $27 \times 24 \times 14 \text{ \AA}$ 。这种结构可以包含对苯二甲酸双负离子、对苯二乙酸双负离子以及对甲氧基苯乙酸负离子等,且对这些离子具有很好的识别作用。化合物 **7b** 和钡离子生成八面体型笼状结构化合物 **7b'**^[34],其孔穴直径约 2nm,具有极强的包容中性大分子的功能。如它可以包容四个碳硼烷(*o*-carborane)分子或



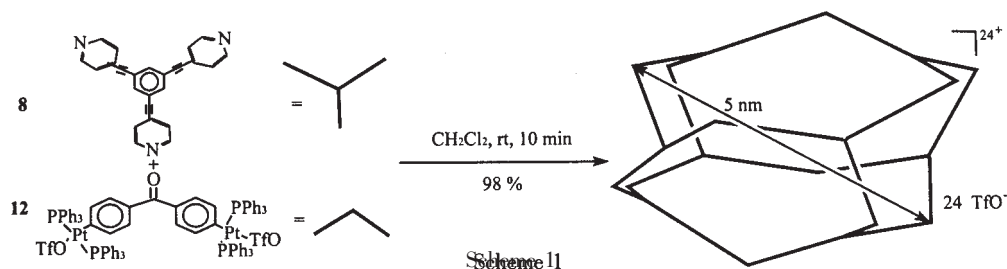
包容四个金刚烷分子, 而且这些分子可以从笼口自由进出。它和 1, 3, 5- 三叔丁基苯相遇时会慢慢形成 1:1 包合物。当包含 1- 或 2- 金刚醇时, 羟基总是指向笼外。若把化合物 **7b**、**7c** 和硝酸乙二醇合钯 (或铂) 的水溶液共热时, 则得到由两个笼状结构的大环配合物联接成的索烃化合物 **7c'** [35]。

1.3 以碳环为中心的三脚架结构化合物

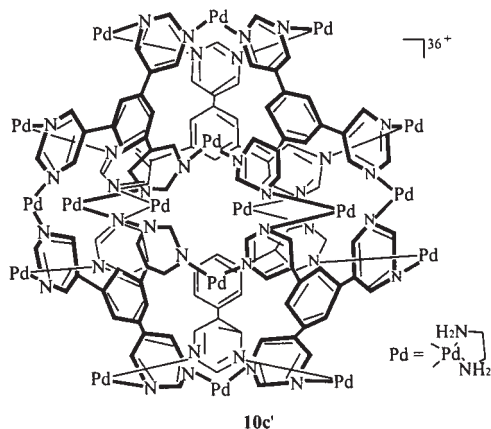
以碳环为中心通过引入三条配位链可创建又一类具有三脚架结构的化合物, 其中有些具有很好的应用前景。如 Weitle 等以苯环为中心合成的 Enterobactin 类似物 **8a** [13], 可以在生物体内有效地传输铁 [36]。但由于环骨架的刚性引起的张力, 使得 Fe^{3+} 配合物的稳定常数 ($K_f = 10^{46}$) 远低于 Enterobactin 的 Fe^{3+} 配合物 ($K_f = 10^{52}$) [5]。以化合物 **8** 及 **9** 作探针, 对 Enterobactin 传输铁过程中的识别模拟表明: 识别过程中起主要作用的是邻苯二酚基和羰基, 环骨架对识别没有作用, 若邻苯二酚环上有取代基时对识别有阻止作用 [12]。



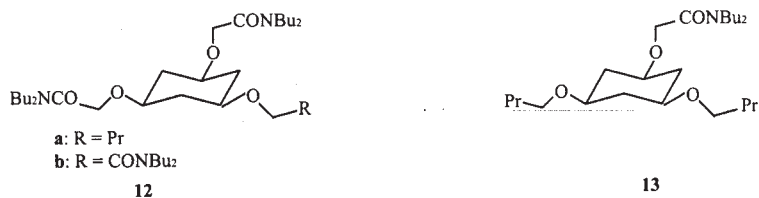
以苯环为中心的三脚架结构的化合物 **10**, 因它的三条链和中心环呈平面三角形刚性结构, 也象化合物 **7** 那样, 易于通过多个配体和多个金属离子间的桥联配位作用形成具有纳米孔洞的配位化合物。化合物 **10a** 和 $\{p-[(\text{PPh}_3)_2\text{PtOTf}]\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{CO}$ 形成孔径为 5nm 的笼状配合物 [37] (见 Scheme 1)。将化合物 **10b** (TMA) 与硝酸铜的水溶液在 180℃ 反应 12 小时, 可得到多孔型金属配位聚合物 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ [38], 孔径约为 1nm。该化合物孔道中的水分子可以被其它基



团(如吡啶)置换, 所以通过化学修饰可能赋予其特殊性能。且实验表明, 这种化合物的结构在 240℃ 高温下仍很稳定。化合物 **10c** 与硝酸乙二醇合钯反应可生成具有纳米空穴的笼状化合物 **10c'** [39], 其内部空穴很大, 体积约 900 Å³, 它可以包容许多小分子(如能包容 26 个水分子)。具有相似结构的化合物 **11** 与 Cu²⁺ 生成正方形拓扑结构的 M₁₂L₈ 型笼状配位聚合物, 其空腔体积也很大, 晶体衍射及元素分析表明, 每个笼中包含二十四个 DMF 分子 [40]。这种具有纳米孔洞的超分子化合物在新功能材料如选择性催化、分子识别、可逆性主客体分子(离子)交换、超高纯度分离和微孔器件等材料中具有很好的应用前景, 因此是当前最活跃的研究领域之一 [41]。



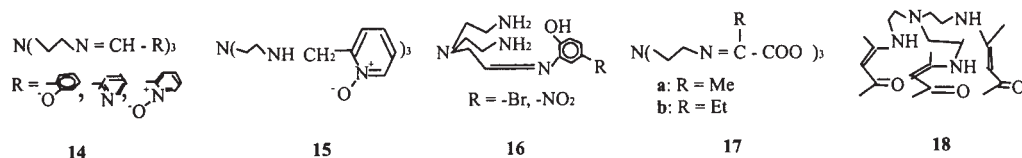
以环己烷为中心的三脚架结构化合物 **12**, **13** 因结构上具有较好的柔性, 对碱金属离子具有很好的膜传输性能和选择性 [如 Li⁺/Na⁺ (- log K_{Li,Na}^{pot} = 2. 2), Na⁺/K⁺ (- log K_{Li,K}^{pot} = 3. 1)] [42]。



2 以氮原子为中心的三脚架结构化合物

以氮原子为中心创建起来的三脚架结构化合物有的具有 C_{3v}- 对称性, 有的不具有 C_{3v}- 对称性。其侧链一般由席夫碱、芳香杂环或脂肪族胺等构成, 如化合物 **14** ~ **28**。

这些化合物可与金属离子配位生成结构和性能不同的配合物。一些配合物的结构列于表 1。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 **14** 与



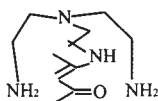
Mn^{2+} 的配合物为七配位的单帽反三棱柱结构^[44], 而结构不具有刚性的化合物 **15** 与 Mn^{2+} 的配合物为六配位的八面体结构^[45]。配体侧链上取代基的空间位阻效应及配位的金属离子种类对配合物的构型也有影响。如化合物 **17a** 的 Y^{3+} 配合物是环状四聚体结构, 而具有相似结构的化合物 **17b** 的 Y^{3+} 配合物则是一线型聚合物^[15]。又如当利用三氨乙基胺与乙酰丙酮缩合制备配体, 以 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mn^{2+} 为模板时, 三个氨基均发生缩合得到化合物 **18** 的扭曲八面体配合物, 而以 Cu^{2+} 、 Co^{3+} 、 Zn^{2+} 为模板时, 仅一个氨基发生缩合, 得到化合物 **19** 的八面体构型 Co^{3+} 的配合物及其三角双锥构型 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的配合物^[48]。再如化合物 **20a** 与 Li^{+} 的配合物为三角双锥

表 1 某些以氮为中心的三脚架结构金属配合物的晶体结构

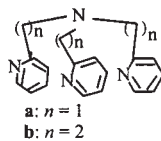
Table 1 Crystal Structure of Metal Complexes with Nitrogen-atom-centered Tripodal Compounds

ligands	cations	structure of complexes	crystal data of complexes <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> /Å, α , β , $\gamma/^\circ$	donation atoms
14	Mn^{2+} Co^{2+}	monocapped trigonal antiprism ^[44]	<i>a</i> = 15.220(2) <i>a</i> = 15.069(2)	four N atoms and three O atoms
15	Mn^{2+} Ni^{2+} Co^{2+}	octahedral ^[45]	—	all N atoms except the bridging nitrogen atom
16	Zn^{2+} Cu^{2+}	distorted trigonal bipyramidal ^[47] distorted square planar ^[47]	<i>a</i> = 20.624(1), <i>b</i> = 13.701(1), <i>c</i> = 14.946(1) β = 105.74(1) <i>a</i> = 10.984(1), <i>b</i> = 15.146(1), <i>c</i> = 27.342(1)	four N atoms and one phenolic oxygen three N atoms and one phenolic oxygen
17a	Yb^{3+}	eight-coordinate cyclic tetranuclear ^[15]	<i>a</i> = 11.16(2), <i>b</i> = 14.75(3), <i>c</i> = 14.94(2) α = 87.919(3), β = 69.06(13), γ = 87.94(15)	all N atoms and carboxylic O atoms
17b	Y^{3+}	linear polymer ^[15]	<i>a</i> = 12.348(3), <i>b</i> = 31.304(14), <i>c</i> = 12.762(4) β = 96.35(3)	
18	Mg^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+} Mn^{2+}	distorted octahedral ^[48]	<i>a</i> = 12.839(4), <i>b</i> = 15.773(6), <i>c</i> = 11.199(3) α = 101.50(3), β = 95.35(3), γ = 110.24(2) <i>a</i> = 12.882(2), <i>b</i> = 15.904(4), <i>c</i> = 11.314(4) α = 102.37(2), β = 94.70(2), γ = 110.16(1) <i>a</i> = 12.32(1), <i>b</i> = 17.56(2), <i>c</i> = 10.98(1) α = 99.04(9), β = 104.53(9), γ = 104.47(9) <i>a</i> = 12.858(3), <i>b</i> = 15.818(6), <i>c</i> = 11.210(3) α = 101.80(2), β = 95.06(2), γ = 110.20(2)	all carbonyl O atoms
19	Co^{3+} Cu^{2+} Zn^{2+}	octahedral ^[48] trigonal bipyramid ^[48] trigonal bipyramid ^[48]	<i>a</i> = 17.996(2), <i>b</i> = 10.1509(5), <i>c</i> = 19.741(2) β = 113.460(7) <i>a</i> = 11.060(5), <i>b</i> = 15.874(4), <i>c</i> = 17.886(4) β = 91.89(3) <i>a</i> = 11.084(4), <i>b</i> = 15.955(3), <i>c</i> = 17.838(2) β = 92.11(2)	four N atoms, one O atom and one Cl atom four N atoms and one O atom four N atoms and one O atom
20a	Na^{+} Li^{+}	eight-coordinate rhombohedra ^[49] trigonal bipyramid ^[50]	— —	six pyridine N atoms bridging N atom, pyridine N atoms and I^{-}
	Ca^{2+}	distorted cubic ^[51]	<i>a</i> = 9.7069(5), <i>b</i> = 10.8978(5), <i>c</i> = 18.3622(9) β = 103.411(1)	bridge N atom, pyridine N atoms

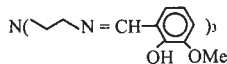
ligands	cations	structure of complexes	crystal data of complexes $a, b, c/\text{\AA}, \alpha, \beta, \gamma/(\circ)$	donation atoms
21	Pb^{2+}	trigonal bipyramid ^[43]	$a = 12.218(1), b = 16.274(10), c = 16.443(1)$ $\beta = 91.04(1)$	six phenolic O atoms
22	Cu^{2+}	distorted trigonal bipyramid ^[53]	$a = 11.377(4), b = 12.380(2), c = 15.068(5)$ $\alpha = 66.16(2), \beta = 72.41(3), \gamma = 74.00(2)$	bridge N atom and three N atoms in benzimidazole
	La^{3+}	distorted bicapped trigonal antiorism ^[54]	$a = 18.4451(4), b = 25.0336(6), c = 16.9564(4)$ $\beta = 111.7940(10)$	
	Nd^{3+}	distorted bicapped trigonal antiorism ^[54]	$a = 18.2235(7), b = 24.8434(10), c = 16.8575(7)$ $\beta = 111.79(1)$	
	Eu^{3+}	distorted bicapped trigonal antiorism ^[54]	$a = 18.1861(4), b = 24.8563(6), c = 16.9481(4)$ $\beta = 111.93(1)$	
23	Pb^{2+}	cubic pyramid ^[20]	—	three N atoms and NO_3^-
24	Cu^{2+}	distorted Cubic pyramid ^[52]	—	N atoms
	Zn^{2+}	—	—	
25	Cu^{2+}	trigonal bipyramid ^[55]	$a = 8.9519(14), b = 16.803(3), c = 13.834(2)$ $\alpha = 90.0, \beta = 94.183(12), \gamma = 90.0$	five N atoms
26	Cu^{2+}	distorted tetrahedron ^[52]	—	four N atoms
	Zn^{2+}	—	—	
27	Cu^{2+}	distorted trigonal bipyramid ^[55]	$a = 30.181(6), b = 8.914(3), c = 14.253(4)$ $\alpha = 90.0, \beta = 93.76(2), \gamma = 90.0$	five N atoms
28	Cu^{2+}	distorted trigonal bipyramid ^[55]	$a = 15.075(5), b = 12.2939(14), c = 10.064(2)$ $\alpha = 90.0, \beta = 90.0, \gamma = 90.0$	five N atoms



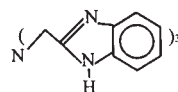
19



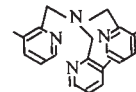
20



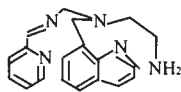
21



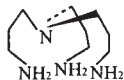
22



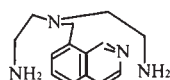
23



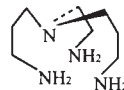
24



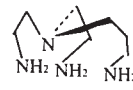
25



26



27



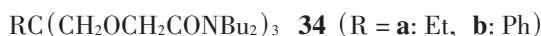
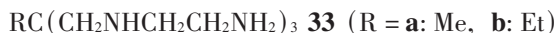
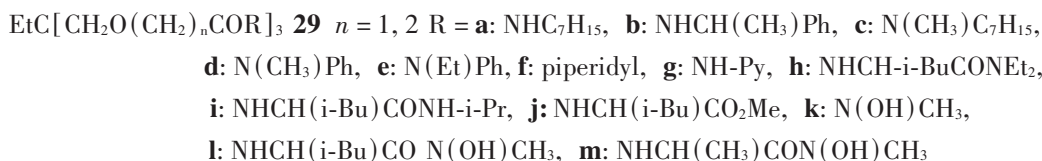
28

构型^[50], 而与 Ca^{2+} 的配合物为扭曲正方形构型^[51], 与 Na^+ 的配合物为菱形结构^[52]。化合物 22 可与镧系元素 La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 形成 2:1(L:M) 型配合物, 且由于两配体中苯并咪唑环间发生了强的 π - π 相互作用, 这些配合物在溶液中和在固态时都很稳定^[53]。

某些该类三脚架结构化合物已被用于模拟酶。如化合物 20a 的铁配合物模拟 α -酮酸酶时, 在温和条件下能使苯乙酮酸于一周内几乎定量被氧气氧化脱羧生成苯甲酸^[16-18]。化合物 22 和 28 的铜配合物也分别被用于模拟超氧化物歧化酶 (SOD) 的活性中心^[54] 和模拟铜蛋白 (如血蓝蛋白) 的活性中心^[56]。化合物 20b 对锂离子有很好的配合能力, 而对钠离子的配合能力则很弱。在同种溶液中化合物 20b 与锂、钠生成的配合物之比达 10:1^[57]。

3 以碳原子为中心的三脚架结构化合物

以碳原子为中心通过引入三条含配位原子的侧链可建立起另一类三脚架化合物, 如化合物 32 ~ 37。



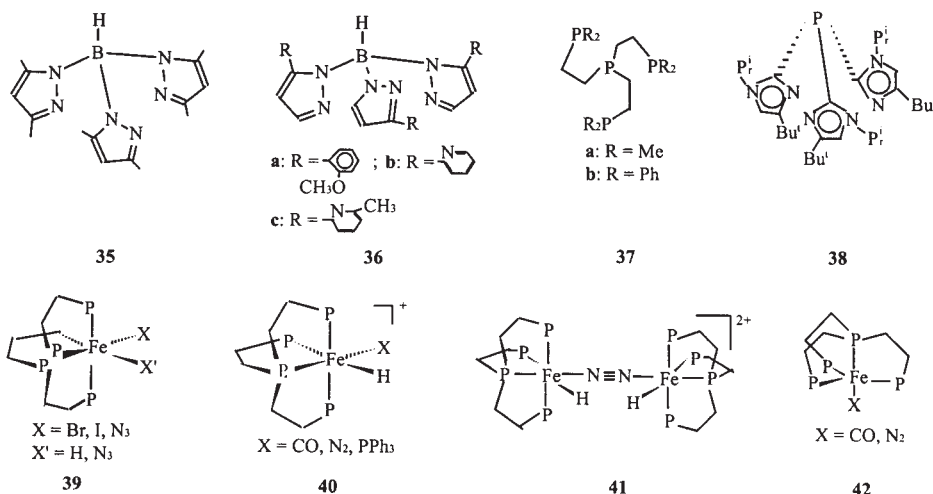
目前合成出的该类化合物一般都具有 C_3 -对称性, 侧链由醚键或酰胺键等构成, 且含有氨基酸、吡啶等活性基团。这类化合物中的一些被用于模拟天然铁离子载体传输铁的过程。如化合物 29k ~ m 是天然铁载体 Ferrichrome 的类似物^[8~10], 用这些化合物传输铁离子时发现, 侧链中亚甲基数目只有在 $n = 2$ 时才可与铁离子形成稳定的配合物并被细胞膜很好的识别, 从而具有促进微生物生长的作用^[11, 58, 59]。这种差别可能与分子的构象有关。无论当 $n = 1$ 或 2, 自由配体的构象基本相同, 都通过分子内氢键而固定; 以 L -氨基酸构成侧链时, 二者的配合物也都具有螺旋状排列的 Δ -cis 构象, 但当 $n = 1$ 时, 配合物的生成因配合环的张力而阻止了酰胺的氨基指向分子内部, 从而使氢键断裂; 而当 $n = 2$ 时, 仍能形成氢键, 只是氢键发生重组, 以形成稳定的配合物, 此时酰胺的氨基指向分子内部^[10]。

该类化合物也可用做离子选择电极的活性物质。如化合物 29c ($n = 1$) 对钠离子具有很好的选择性^[60] 并且已制成微型电极, 用来测定细胞内钠离子的活度, 克服了微型玻璃电极的缺点^[61]。化合物 34a 和 34b 分别对钠离子及钙离子具有很好的选择性 ($-\log K_{\text{Na,K}}^{\text{rel}} = 2.64$, $-\log K_{\text{Ca,Mg}} = 4.8$)^[62]。我们合成了化合物 29d ~ g, 并研究了它们对金属离子的液膜传输性能。以截面积 908mm^2 , $10\text{mL } 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碱金属苦味酸盐和 $5 \times 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸盐混合水溶液为离子源; 以截面积 888mm^2 , 10mL 去离子水为离子接收相, 以 $5 \times 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 配体的二氯甲烷溶液为有机相, 在 25°C 下搅拌实验, 定时测定接受相中苦味酸根浓度, 得到这些化合物对金属离子的传递速度。实验表明, 这些化合物对碱金属离子 (Li^+ , Na^+ , K^+) 有较好的传输能力, 而且对锂和钠的传递能力远大与钾, 如化合物 32d 和 32e 对锂、钠和钾的传递速度之比分别为 $\text{Li}^+/\text{K}^+ = 10.81, 10.78$ 和 $\text{Na}^+/\text{K}^+ = 9.91, 7.7$ 。这些化合物还可与过渡金属离子 (Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+})、稀土金属离子 (La^{3+} , Y^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+}) 生成稳定的配合物。荧光光谱法测得这些络合物的稳定常数在 $K_s = 4 \sim 14 \times 10^5$ 之间^[63]。

4 以硼原子和磷原子为中心的三脚架结构化合物

以硼原子为中心的三脚架结构化合物大多为含三个吡啶环的硼酸盐, 如化合物 35 ~ 36。该类化合物通过硼原子将三个吡啶环联系起来, 形成具有特定结构的配体, 由这些配体和碱金属、过渡金属、镧系、铜系金属离子等所生成的配合物均有报导^[64]。它们一般通过三个吡啶环

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。但近来报导的化合物 **36a** 与 Ag^+ 的配合物为两个配体以 $\eta^3-\mu_3$ 形式与三个 Ag^+ 桥联配位^[65]。三吡唑硼酸盐化合物结构上的微小改变, 也可显著影响其配合物的结构与性质。如化合物 **36b** 以 η^6 -与稀土元素配位, 而吡啶环上含有甲基取代基的化合物 **39c**, 因其空间位阻作用而仅以 η^4 -与稀土元素配位, 而且 **36c** 的稀土配合物的稳定性比 **36b** 的小, 在甲醇中很快发生分解, 发光强度也明显弱于化合物 **36b** 的稀土配合物^[66]。一些三吡唑硼酸盐化合物已被用于多种金属蛋白活性中心的模拟研究^[67~70]。



以磷原子为中心也可创建又一类三脚架结构化合物, 如化合物 **37~38**。磷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。如化合物 **37b** 和铁在不同条件下形成的配合物结构见 **39~42**^[71~72]。含四个磷配位基的三脚架结构化合物可作为许多有机反应的催化剂^[73~74], 如化合物 **37b** (PP_3) 和氢化铑形成的配合物 $[(\text{PP}_3)_3\text{RhH}]$ 能在温和条件下催化苯甲酸和丙烯的加成反应, 生成苯甲酸异丙酯, 区域选择性高达 94%^[75]。化合物 **38** 和一些金属 ($\text{M} = \text{Cu, Co, Zn, Cd, Hg}$) 硝酸盐的配合物结构已有报导。研究发现, 硝酸盐的配位模式与金属离子有关, 可以是二齿、异二齿或一齿配位。这种配位方式可与碳酸酐酶的金属配合物结构及活性相关联。只有配合物中硝酸根以不对称方式配位的金属离子 (如 Zn^{2+} , Co^{2+}), 其碳酸酐酶络合物才具有活性; Hg^{2+} 的配合物中配位的硝酸根虽具有显著的不对称性, 但由于它的碳酸酐酶难于与水分子配合而缺乏活性^[76]。

综上所述, 人们以不同的物质为基本骨架, 已合成出了许多组成、结构各异的三脚架结构化合物, 并对其结构、性质及其在不同领域的应用进行了研究。三脚架结构化合物及其配合物在催化、医药、生物化学及生命科学中有着潜在的应用前景。根据不同应用领域要求, 合成新的具有特定功能的三脚架结构化合物, 研究其结构与性能的关系, 拓宽它们在不同领域的应用, 将是今后工作的重点。

参 考 文 献

[1] Burgermeister W., Winkler-Oswatitsch R. *In Topics in Current Chemistry, In Organic Biochemistry II*, Springer-

- Verlag; Berlin, **1977**, **69**, 91.
- [2] Bergeron R. *J. Chem. Rev.*, **1984**, **84**, 587.
- [3] Matzanke B. F., Müller-Matzanke G., Raymond K. N., In Loehr T. M. Ed. *Iron carriers and Iron proteins*, VCH Publishers: New York, **1989**, p1 ~ 121.
- [4] Winkelmann G., Vander Helm D., Neilands J. B. *Iron Transport in Microbes and Animals*, VCH publishers: New York, **1987**.
- [5] Shanzer A., Libman J., Felder C. E. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, **108**, 7609.
- [6] Tor Y., Libman J., Shanzer A. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**, 6517.
- [7] Tor Y., Libman J., Shanzer A. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**, 6653.
- [8] Tor Y., Libman J., Shanzer A. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**, 6518.
- [9] Shanzer A., Libman J., Tor Y. et al *Pure and Applied Chemistry*, **1989**, 1529.
- [10] Dayan I., Libman J., Shanzer A. et al *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**, 1467.
- [11] Dayan I., Libman J., Shanzer A. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**, 3431.
- [12] Ecker D. J., Loomis L. D., Raymond K. N. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, **110**, 2457.
- [13] Weitle F. L., Raymond K. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, **101**, 2728.
- [14] Spiccia L., Graham B. Hearn M. T. W. et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 4089.
- [15] Blake A. J., Li W. S., Schroder M. et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 3655.
- [16] Dong Y., Fuji H., Hendrich M. P. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 2778.
- [17] Chou Y. M., Que L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**, 7567.
- [18] Wei N., Murthy N. N., Karlin K. D. *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**, 6093.
- [19] ZHANG Zhi-Hui(张智慧) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1997**, **13**(1), 58.
- [20] Bunton C. A., Savelli G. F. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1986**, **22**, 213.
- [21] Gupta A., Skarzewski J. *J. Chem. Research*, **1994**, 206.
- [22] LIU Wei-Sheng(刘伟生), TAN Min-Yu(谭民裕), FAN Xing-Jun(樊兴君) et al *Symposium of the Macrocyclic Chemistry Meeting, Studies of the Rare Earth Supramolecular Functional Complexes of the Compounds with Novel Structures(大环化学会议论文集, 新奇结构化合物稀土超分子功能配合物的研究)*, Xi'an, **1997**.
- [23] Pollack J. R., Neilands J. B. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **1970**, **38**, 989.
- [24] O'Brien I. G., Gibson F. *Biochim. Biophys. Acta*, **1970**, **215**, 393.
- [25] Harris W. R., Carrano C. J., Cooper S. R. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, **101**, 6097.
- [26] Rastetter W. H., Erickson T. J., Venuti M. C. *J. Org. Chem.*, **1981**, **46**(18), 3579.
- [27] Neilands J. B. *Structure and Bonding*, **1984**, **58**, 1.
- [28] Emery T. M. et al *Ions in Biological Systems*, **1987**, **7**, 77.
- [29] Emery T. *Biochemistry*, **1970**, **10**, 1438.
- [30] Vander Helm D., Baker J. R., Eng-Wilmot D. L. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, **102**, 4224.
- [31] Koikawa M., Jensen K. B. Matsushima H. et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 1085.
- [32] Weyhermüller T., Weighardt K., Chaudhuri P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 3805.
- [33] Fujita M., Yu S. Y., Kusukawa T. et al *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**, 2082.
- [34] Kusukawa T., Fujita M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**, 3142.
- [35] Fujita M., Fujita N., Ogura K., Yamaguchi K. *Nature*, **1999**, **400**, 525.
- [36] Ecker D. J., Matzank B. F., Raymond K. N. *J. Bacteriol*, **1986**, **167**, 666.
- [37] Olenyuk B., Whiteford J. A., Fechtenkötter A., Stang P. *Nature*, **1999**, **398**, 796.
- [38] Chui S. S. Y., Lo S. M. F., Charmant J. P. H. et al *Science*, **1999**, **283**, 1148.
- [39] Takeda N., Umemoto K., Yamaguchi K., Fujita M. *Nature*, **1999**, **398**, 794.

- [40] Abrahams B. F., Egan S. J., Robson R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**, 3535.
- [41] Hong Mao-Chun(洪茂椿) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**(3), 369.
- [42] Goodall M., Kelly P. M., Parter D. et al *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1997**, **2**, 59.
- [43] Itoh S., Lnuzuka K., Suzuki T. *J. Antibiot.*, **1970**, **23**, 542.
- [44] Gou S. H., Yu K. B. You X. Z., Lu J. P. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**, 1883.
- [45] Gong Yan(龚雁), SHI Qing-Fang(史清芳), He Ling(贺玲) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**, **14**, 241.
- [46] Bhattacharyya P., Parr J., Ross A. T., Slawin A. M. Z. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3149.
- [47] Bhattacharyya P., Parr J., Slawin A. M. Z. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3263.
- [48] Sato T., Takeda H., Sakai K., Tsubomura T. *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, **246**, 413.
- [49] Toftlund H., Ishiguro S. *Inorg. Chem.*, **1989**, **28**, 2236.
- [50] Brownstein S. K., Plouffe P. Y., Bensimon C., Tse J. *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**, 354.
- [51] Hazell A., Meginley J., Toftlund H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1271.
- [52] SHI Qing-Fang(史清芳), HE Ling(贺玲), GOU Shao-Hua(苟少华), QIAN Ming(钱明) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(7), 536.
- [53] Wietzke R., Mazzanti M., Latour J. M. et al *J. Chem. Commun.*, **1999**, 209.
- [54] FAN Zhi(樊志), WEN Xin(文欣), ZhOU Wei-Hong(周卫红) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(5), 601.
- [55] Andreas M., Dittler-Klingemann, Hahn F. E. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**, 1996.
- [56] Karlin K. D., Tyeklár Z. *Bioinorganic Chemistry of Copper*, Eds., Chapman and Hall: New York, London, **1993**.
- [57] Brownstein S. K., Plouffe P. Y., Bensimon C., Tse J. *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**, 354.
- [58] Shanzer A., Libman J., Lazar R. et al *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1988**, **157**, 389.
- [59] Jurkeritch E., Hadar Y., Libnan J., Shanzer A. *J. Bacterial*, **1992**, **174**, 78.
- [60] Guggi M., Oehme E., Simon W. *Helv. Chim. Acta*, **1976**, **59**(7), 2417.
- [61] Steiner R. A., Oehme E., Ammann D., Simon W. *Anal. Chem.*, **1979**, **51**(3), 351.
- [62] Katakya R., Parker D., Teasdale A. *Anal. Chim. Acta*, **1993**, **276**, 353.
- [63] LU Lui-Jie(卢会杰), ZHAO Qing-Huan(赵清环), FAN Yao-Ting(樊耀亭) *Wuhan Daxue Xuebao(J. Wuhan Univ. Nat. Sci. Ed.)*, **2000**, (Huaxue Zhankan), 16.
- [64] Trofimenko S. *Chem Rev.*, **1993**, **93**, 942.
- [65] Humphrey E. R., Harden N. C., Rees L. H. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3353.
- [66] Reeves Z. R., Mann K. L. V., Jeffery J. C. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 349.
- [67] Kitajima N., Moro-oka Y. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1993**, 2665.
- [68] Kitajima N., Fujisawa K., Tanaka M. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**, 9232.
- [69] Hikichi S., Ogihara T., Fujisawa K. et al *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 4539.
- [70] Reger D. L., Collins J. E. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, 3235.
- [71] Field L. D., Messerle B. A., Smernik R. J. et al *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 2884.
- [72] Field L. D., Messerle B. A., Smernik R. J. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 5984.
- [73] Bianchini C. *Pure Appl. Chem.*, **1991**, **63**, 829.
- [74] Bianchini C., Meli A., Peruzzini M., Zanobini F., Vizza F. *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, **120**, 193.
- [75] Bianchini C., Meli A., Peruzzini M., Zanobini F., Bruneau C., Dixneuf P. H. *Organometallics*, **1990**, (9), 1155.
- [76] Kimblin C., Murphy V. J., Hascall T. et al *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**, 967.

Progress in the Research of Tripodal Compounds and their Complexes

LU Hui-Jie YIN Ming-Cai FAN Yao-Ting* HOU Hong-Wei WU Yang-Jie

(Zhengzhou University, Department of Chemistry, Zhengzhou 450052)

In this paper, the structures and properties of tripodal compounds and their complexes are reviewed. Four classes are described according to the central moiety of these tripodal compounds: (1) Tripodal compounds with cycles at their centers; (2) Tripodal compounds with nitrogen atom at their centers; (3) Tripodal compounds with carbon atom at their centers; (4) Tripodal compounds with boron or phosphorus atoms at their centers.

Keywords: tripodal compounds complexes transition metal rare earth