

金属有机化合物的结构、活性及其应用

王积涛

(南开大学化学系, 天津 300071)

金属有机化学是化学的一门分支学科, 它起始于研究金属与有机配体结合的化学, 无机化学偏重于 M—O, M—N, 金属与电负性较大的杂原子配位的化合物, 有机化学则偏重于 M—C, 金属与碳成键的化合物, 有时这两类配合方式难以截然分开, 统称为金属有机化学或配位化学。有机化学工作者较多地应用这类化合物于合成有机化合物, 无机化学工作者较多研究它们的结构和性质; 物理化学从理论上研究它们的结构和性质之间的关联和规律。本文试图介绍金属有机化合物的结构、活性及应用的近况。

七十年代以前, 人们习惯于从已经合成出的金属有机分子模式去进行结构的推导。二茂铁的合成是带有偶然性的, 更早的羰基金属的发现也同样是偶然性的, 每次这类新的金属有机化合物的发现, 都促进了人们去研究它们的结构, 理论上解释新类型金属有机化合物的结构或键型。

二茂铁的发现启发了分子轨道理论的发展, 多核金属羰基簇引出了 Wade 结构规则。历史上总是先有新类型化合物, 然后才有新结构理论。八十年代后, 这种情况有所改变, Hoffmann 开创的等瓣理论引导人们从碳化合物的各种碳-碳键型去考虑金属-金属键的形成可能性。等瓣理论(Isolobal theory)的基础是成键原子的前沿轨道。CH₃基的前沿轨道是一个 sp³ 轨道上有未成对电子, 其正负离子为 sp³ 轨道缺乏的一个电子或比‘基’多一个电子的 CH₃⁺ 或 CH₃⁻, 这些活性中间体可以看作是分子通过均裂或异裂出来的碎片。它们的前沿轨道形状相似, 只是前沿轨道中的电子不相等。Hoffmann 把这一概念推广到金属碎片^[1], 建立了 ML_n 碎片的前沿轨道。这里 M 是金属, L 是配位体, 如果两种碎片的前沿轨道的数目、对称性、近似能量、形状以及前沿轨道中的电子数目都相似, 就定义这两种碎片为‘等瓣’, 例如 d¹-ML₅ 为中性的 Mn(CO)₅ 的前沿轨道代号, 表示有一个前沿轨道, d-轨道上有一个电子, 其形

表1 不同配位数金属配位物碎片的等瓣关系

有机碎片	金属配位数				
	9	8	7	6	5
CH ₃	d ¹ -ML ₉	d ³ -ML ₇	d ⁵ -ML ₅	d ⁷ -ML ₃	d ⁹ -ML ₁
CH ₂	d ² -ML ₉	d ⁴ -ML ₇	d ⁶ -ML ₅	d ⁸ -ML ₃	d ¹⁰ -ML ₁
CH	d ³ -ML ₉	d ⁵ -ML ₇	d ⁷ -ML ₅	d ⁹ -ML ₃	

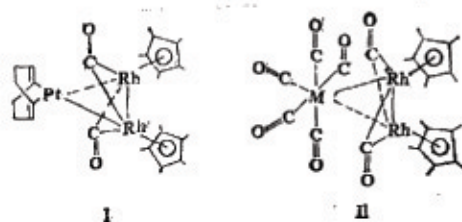
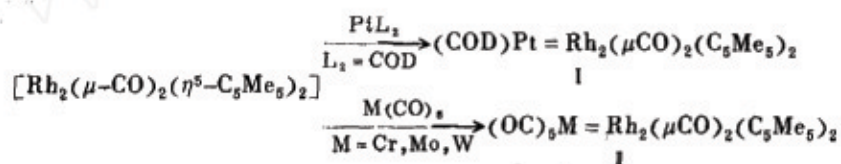
1990年9月5日收到初稿, 1991年1月23日收到修改稿。

状与 CH_3 基相似, 如果从 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 拿掉一个 L, 中性的 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 就成为 $d^6\text{-ML}_5$, 它与 CH_2 相似, $d^9\text{-ML}_5$ 的 $\text{Co}(\text{CO})_5$ 与 CH 相似, 分别为等瓣对应。不同配位数、不同构型的金属配位化合物的碎片与有机碎片的关系可以列表如下: (表1.2)

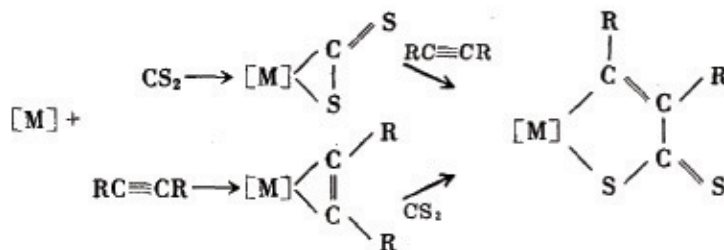
表2 常见的中性金属配位物的碎片

CH_3	CH_2	CH
$\text{Mn}(\text{CO})_5$	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	$\text{Co}(\text{CO})_3$
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$	$\text{Rh}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$	$\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$	$\text{Re}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$	$\text{Fe}(\text{CO})_4$
$\text{Co}(\text{CO})_4$	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	$\text{W}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$

配位体 L 在表 1 中代表二电子单齿配体, 如配位体 $\text{L}:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 则为五电子三齿配体, M 代表过渡金属, d 代表金属外围电子数, 利用这种关系, Stone 等合成了金属-金属键化合物⁽¹⁾

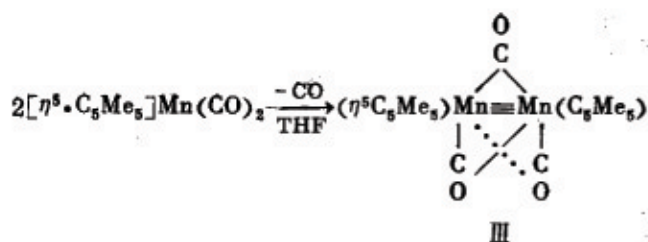


1989年 Hoffmann⁽²⁾ 把等瓣相似的含过渡金属碎片: Cp_2Mo , $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, (与 CH_2 相似) 分别与 CS_2 或 $\text{RC}\equiv\text{CR}$ 拼凑为含金属杂环化合物:

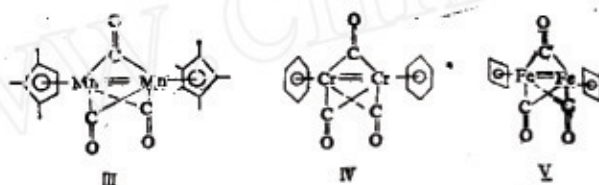


[M]代表上述金属碎片。

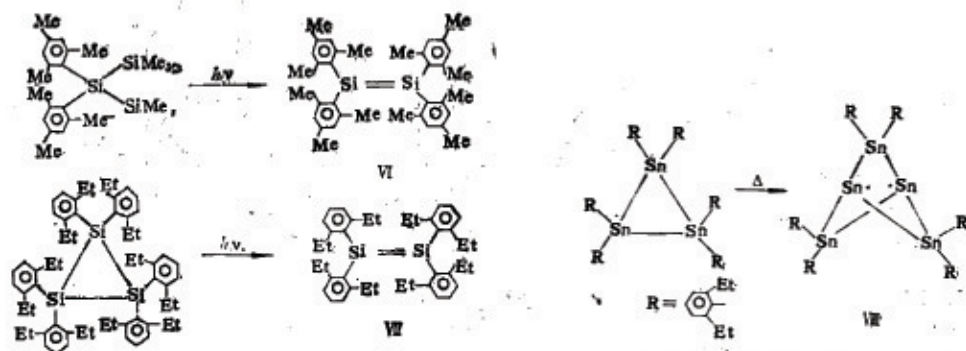
金属与金属相结合的重键化合物也可用同样的推理, 以合适的碎片相互拼凑, 形成双核金属配合物⁽⁵⁾;



Mn=Mn 键距缩短为215—220pm, 类似的有双铬、双铁配合物(IV, V)



非过渡金属之间的重键在八十年代 West 和 Masamune 首先在硅硅双键实现^[3]。他们利用 Si—Si 单键易于断裂生成 Si=Si 卡宾的特性, 但是用同样方法从三锡杂环丙烷光辐射却没有得到类似的 Sn=Sn 键, 而形成一种叶桨烷(propellane)状的双基 R_2Sn_2 簇化合物(VI)^[4]。



多核的羰基金属化合物结构特点是其簇核含正三角面的多面体, 有封闭型、巢型、网型等。著名的 Wade 规则解释了多面体的电子结构, 在过渡金属簇合物中, 我国唐放庆、徐光宪等提出另外一些规则适用于各类稠合原子簇结构^[6]。

膦配位的钴、镍簇合物^[7]可以从单核 $\text{MPPh}(\text{SiMe}_3)_2$ 脱去三甲硅氧而缩合得到, Co_4 、 Ni_8 簇, 其中前者金属相连成四面体簇核(1), 后者八个 Ni 簇为正立方体(2)(图 1), 其中磷配体分两类, 一类是 μ_3 或 μ_4 桥, 图 1 中化合物 I 的 P_{31} , P_{32} , P_{33} , P_{34} , 它们是 μ_3 -PPh(图中浅色球), 另一类是端头配体, μ_1 -PPh₃, 图 1 中黑色球, 就是用 $\text{P}_1, \text{P}_2, \text{P}_3, \text{P}_4$ 标志的。

钴、镍簇合物的配体除膦之外, 还有 S 及 Se 作为金属之间的桥, 它们是 μ_3 -S, 或 μ_3 -Se

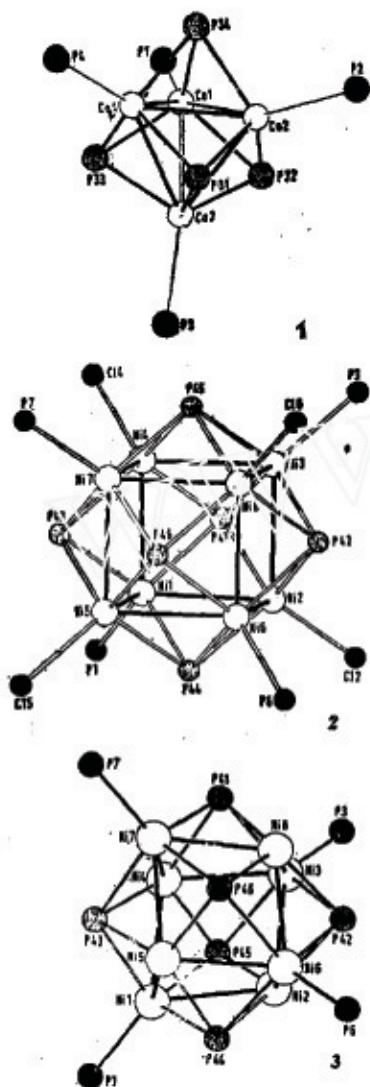


图1 Co_4 簇合物 1, Ni_6 簇合物 2 及 3
 P_1-P_4 及 $P_{31}-P_{34}$ 为 PPh_3 及 μ_3-PPh_3 ,
 在 2 和 3 P_1-P_6 及 $P_{41}-P_{46}$ 为 PPh_3 及 μ_3-PPh_3

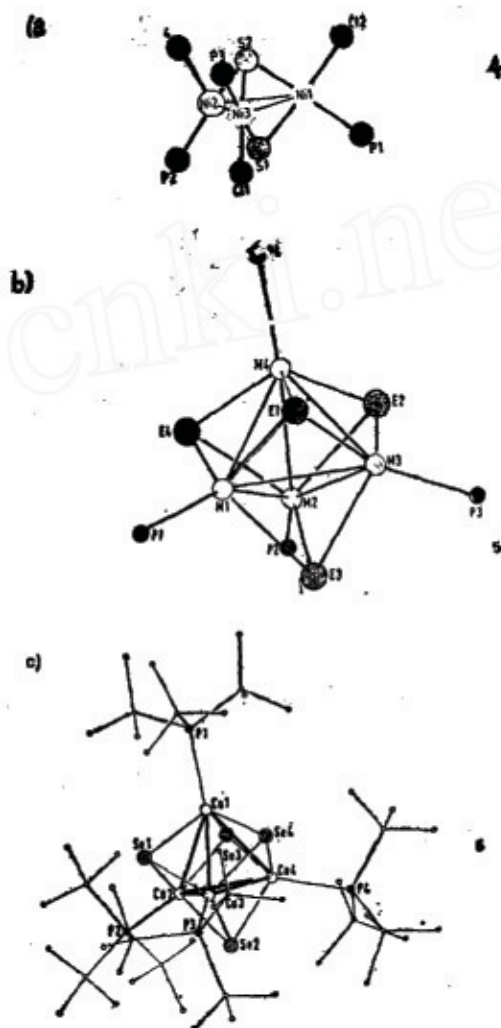


图2 a) P_1-P_3 为 PPh_3 , b) $[M_4E_4(PR_3)_4]$ 骨架 (R 基未列), c) $[Co_6Se_4(PPh_3)_4]$ E=S 或 Se

图 2 中 a) 为 Ni_3 平面三角簇, b) 为 Co_4 四面体簇。两个 Ni_3 平面三角簇拼合为 Ni_6 三角簇 $Ni_6Se_4(PPh_3)_8$, 而钴的六原子簇与镍簇不同, 呈八面体 $Co_6E_8(PPh_3)_8$ 见图 3. (E=S 或 Se)

镍簇合物有大于 Ni_6 的簇, 成 Ni_{12} 、 Ni_{15} 簇, 最大到 Ni_{24} 簇。镍簇核单元可分为 Ni 碎片、 Ni_2 碎片, Ni_3 碎片和 Ni_6 碎片。钴簇合物不同之处在 Co_6 和 Co_8 的拼凑方式与 Ni_6 、 Ni_8 的不同。图 4 揭示它们组合的方式, 无例外的是: PPh_3 都是端头配体, S 或 Se 都是桥联配体; 其基本单元是 M_3 。下面表 3 显示了 Co_6 结构簇的参数:

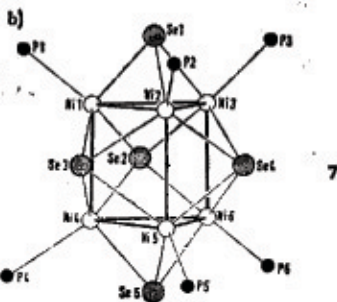
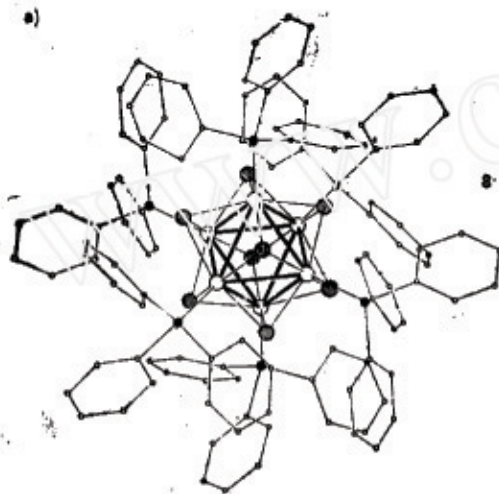


图3 a) $\text{Co}_9\text{E}_6(\text{PPH}_3)_8$, 簇 8,
b) $\text{Ni}_7\text{Se}_6(\text{PPH}_3)_7$, 簇 7
Pn 代表 PPh_3 , E 为 S 或 Se

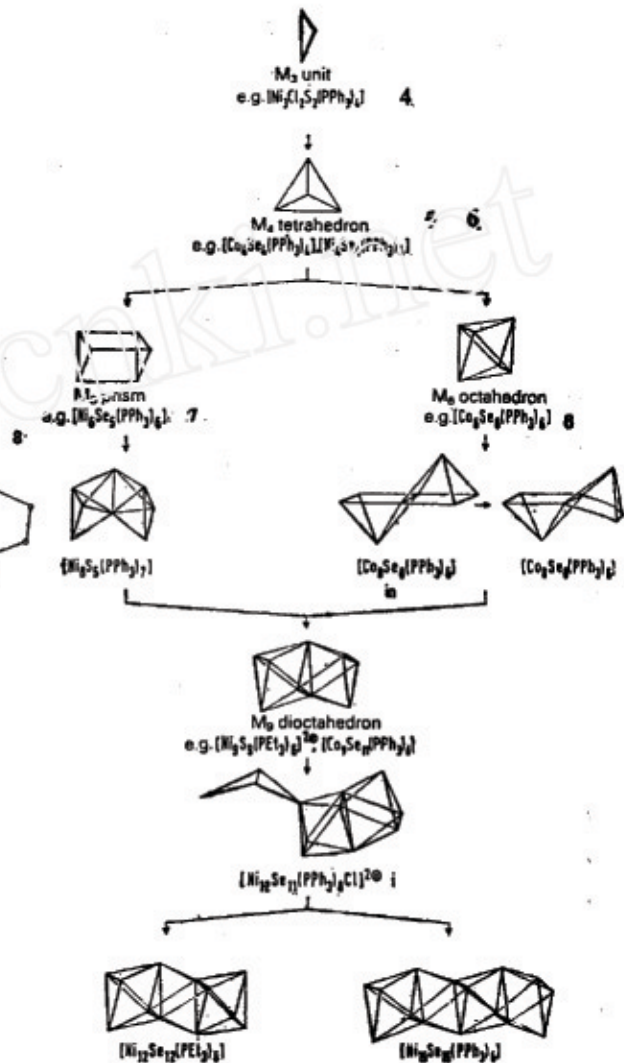


图4 Ni, Co 簇碎片拼凑示意图
Co 簇和 Ni 簇顶端为 PPh_3 或 PEt_3 , 桥连原子为 S 或 Se 的代表性骨架

表3 Co 同结构簇的参数

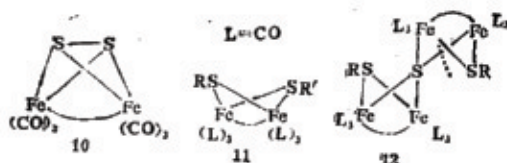
单元	Co-Co [pm]	E-E [pm]	Co-E [pm]
$[\text{Co}_9\text{S}_6(\text{PEt}_3)_8]^{\oplus}$	279.4	310.1	223.4
$[\text{Co}_9\text{S}_6(\text{PEt}_3)_8]$	281.7	309.5	223.3
$[\text{Co}_9\text{Se}_6(\text{PPH}_3)_8]^{\oplus}$	290.1	324.5	234.3
$[\text{Co}_9\text{Se}_6(\text{PPH}_3)_8]$	300.5	322.0	235.1

在钴簇 Co_9 的桥联原子为 S 或 Se, $\angle\text{Co-E-Co}$ 保持基本上相同的键角, 活性簇中 Co-P 的键距有如下差异。

表4 $[\text{Co}(\mu_3\text{E})_2(\text{PR}_3)_4]$ 的结构参数(E=S)

	Co-P[pm]	$\angle\text{Co-E-Co}^\circ$	Co 与 E_4 平面的偏移[pm]
$[\text{Co}_2\text{E}_4(\text{PEt}_3)_4]^\oplus$	216.2	77.4	42-43
$[\text{Co}_2\text{E}_4(\text{PEt}_3)_4]$	213.8	78.2	45
$[\text{Co}_2\text{E}_4(\text{PPh}_3)_4]^\oplus$	218.0	78.5	45
$[\text{Co}_2\text{E}_4(\text{PPh}_3)_4]$	218.8	80.3	49

金属簇合物的结构单元是构成金属簇合物的基本碎片,钴、镍簇合单元是 $4[\text{M}_3\text{E}_2(\text{PR}_3)_4] \cdot \text{Cl}_2$, 其它簇合物如铁硫簇的单元为 $-\text{Fe}-\text{S}-\text{Fe}-\text{S}-$, 钼硫簇的单元是 Mo_3S_4 , 它们在结构保持稳定的情况下可以相互拼凑,也可以起化学反应。以铁硫簇而论,基本单元是 $(\mu_3\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (10), 它呈假四面体的簇形, S-S 被打开后与亲电试剂结合 $(\text{RS})(\text{R}'\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ 成为蝴蝶型构型(11), 在酰氯作用下两个单元变成 Fe_2S_2 簇状物(12) [8]。卢嘉锡等研究出钼硫簇, 其基本单元是 Mo_3S_4 , 钼铁硫簇核为立方烷型 $[\text{R}_3\text{Fe}_3\text{S}_4\text{Mo}]$ [10], 硫原子占立方体的顶角属于 $\mu_3\text{-S}$ 键型。



配位体在金属簇或单核金属有机化合物的构成和活性有着极其重要的作用。它

们在簇合物中通过螯合作用和 $d\pi-p\pi$ 反馈键稳定了金属的氧化还原和断裂反应。许多低价的和超高价金属化合物相继出现。甲基环戊二烯基是一种很重要的单核金属化合物的配体, 它是使金属有机物活性发生改变的因素。Bercaw 利用它合成出稳定的二价钪化合物 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\text{II})$ [9]。

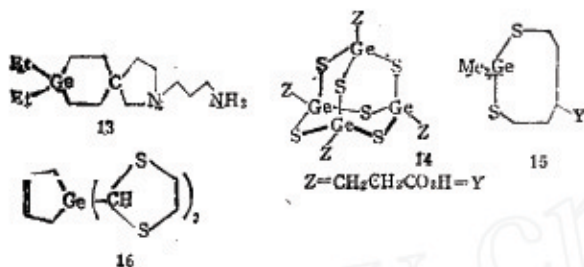
Herrmann [10] 利用五甲基环戊二烯基铈实现了铈的 +7 氧化态: $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$, 并且发展了这个高价氧化铈的化学。

Bergman [11] 成功地使五甲基环戊二烯基铱氢化物 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}_2]_2$ 与烃在液氩中反应, 能活化 RH 的 C-H 键。RH 包括甲烷、环己烷、金刚烷、立方烷、萘等, 它们的 C-H 发生断裂。对叔醇反应时, 铱原子插入 C-H 而不攻击 O-H。Bergman 的双核五甲基环戊二烯基二氯化铱 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}_2]_2$ 与叔丁基胺基锂反应制得了一种活性 $\text{Ir}\equiv\text{N}$ 键 [12]:



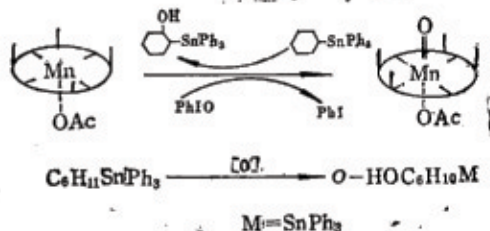
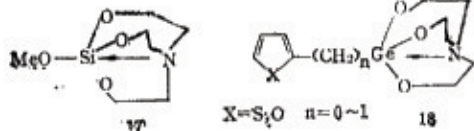
金属有机化合物的结构与其应用有密切关系, 已知顺铂的抗癌活性与 $\text{cis}-(\text{H}_3\text{N})_2\text{PtCl}_2$ 分子中 $\angle\text{Cl-Pt-Cl}$ 键角 64° 很有关系, 其异构体: $\text{trans}(\text{H}_3\text{N})_2\text{PtCl}_2$, $\angle\text{Cl-Pt-Cl}$ 键角 180° 就不具有抗癌活性, 这是因为两个氯在顺位可与 DNA 的鸟嘌呤脱去二个氢, 铂与碱基结合, 而改变或干扰了遗传因素。第二代铂抗癌剂的结构——碳铂以 1,1 环丁二甲酸基配体取代氯, 它在体内发生水解, 仍然依靠铂和 DNA 的碱基发生交联才起抑制癌细胞分裂的作用。另外人们认为二氯二茂钛具有和顺铂一样的抗癌活性, 虽然 Cl-Ti-Cl 键角比较大 91° 左右, 也能和 DNA 的碱基作用。有机锡具有 R_2SnX_2 结构 (R=Et, X=嘌呤基) 证明也有抗癌活性, 它的抑制癌症的机制与顺铂类不同, $\text{Bu}_2\text{Sn}(1,10\text{ 菲咯啉})$ 口服后首先集中在胸腺, 然后从胸腺转而与多肽或甾醇结合, 以激素形式在体内抑制癌细胞的增殖 [13]。

一系列有机锗化合物具有抗癌活性，它们的结构差别很大，作用方式与上述有机钛、锡和顺铂不同，据说锗的作用不直接与癌细胞内 DNA 发生反应，而主要是刺激免疫系统，另外有机锗还有抗炎和镇痛作用^[14]。人们认为如此众多结构具有活性，并非硅或锗的作用。



结构的作用而不是金属种类的作用还有很多例子，硅原子一般没有在有机结构中具有特殊的生理活性，但是近年来 Silatrane 一类却显示很特异的生理活性，其相应的 Geratrane 也有抗癌活性⁽¹⁵⁾。

金属有机化合物的模拟生物有机物方面，较为热门的课题，为卟啉金属，卟啉合铁作为载氧体与卟啉上的取代基有关，不少做催化氧化工作者探索卟啉上的取代基和金属的变异对催化氧化的活性⁽¹⁷⁾，近年来有人以三苯基锡基环己烷作为底物，通过取代卟啉锰的催化作用把 PhIO 的氧转移到底物：



Barton 研究组利用金属有机物作为 DNA 构象的探针^[18]，其基本思路是用一些刚性的过渡金属配合物区别三种 DNA 的构象。已知 DNA 有三种构象，即 A 型和 B 型是右手螺旋体构象，Z 型则是左手螺旋体构象。每种双螺旋体还有局部的变化。例如有一种 DNA 具有十字形结构，它的碱基在链上为正反（或顺逆）顺序均同排列，构象上的不均一性与其生物活性有关。Barton 把某些刚性的铈、钕、钴配合物与不同构象的 DNA 反应。对一条长链高分子 DNA、金属配合物和哪一段结合，用物理方法可以检测到，同时也反映出该段 DNA 的形态或构象。

具体的金属配合物多为六配位的金属化合物的正离子：

$[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{phl})]^{2+}$ 中 Phen 为 1,10 邻菲咯啉，phl 为 9,10 菲醌亚胺，(图 5a)

$[\text{Rh}(\text{phl})_2(\text{bpy})]^{3+}$ 中 bpy 为邻联吡啶，(图 5b)

$[\text{Co}(\text{DIP})]^{3+}$ 中 DIP 为 4,7-二苯基-1,10 邻菲咯啉 (图 5c)

$[\text{Ru}(\text{TMP})_3]^{2+}$ 中 TMP 为 3,4,7,8-四甲基-1,10 邻菲咯啉。(图 5d)

结构如图 5。

它们中 $[\text{Ru}(\text{DIP})]^{3+}$ 与 B 型 DNA 结合，其右旋体有识别能力，而其左旋体则没有这种识别力。它们的两种对映体(左/右旋混合物)与 Z-DNA 都能结合。 $[\text{Ru}(\text{TMP})_3]^{2+}$ 只同 A 型聚核苷酸结合，包括双螺旋的 DNA 和 RNA。用 $[\text{Ru}(\text{TMP})_3]^{2+}$ 可以识别 A-DNA。左旋 $[\text{Ru}(\text{TMP})_3]^{2+}$ 识别核酸的活性部位。

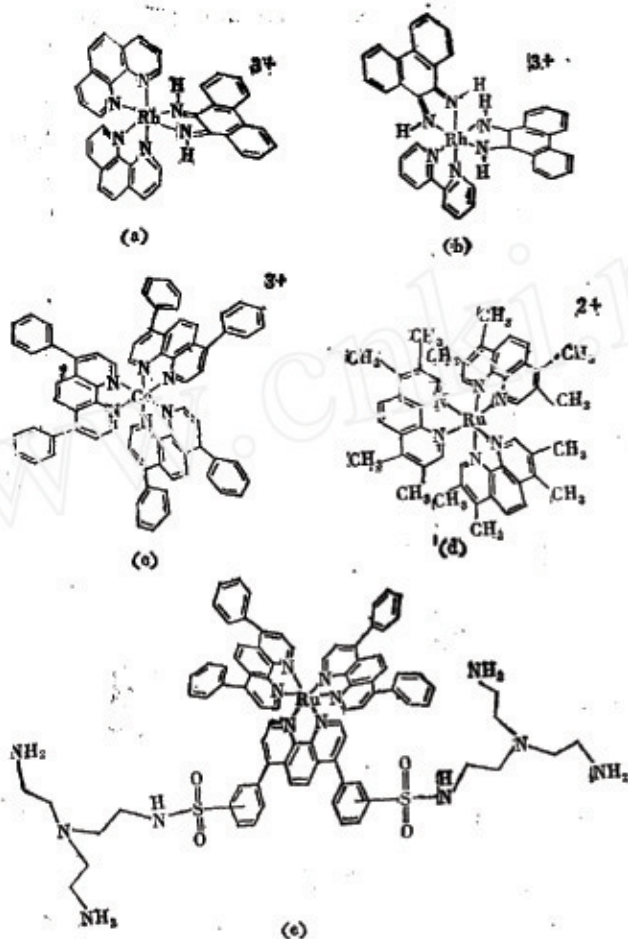


图5 刚性铑、钴、钌配合物结构示意图

- a) 双(菲咯啉)(9,10-菲咯啉二亚胺)铑(Ⅲ) $[\text{Rh}(\text{phen})_2(\text{ph1})]^{3+}$
 b) 双(菲咯啉二亚胺)(联吡啶)铑(Ⅲ) $[\text{Rh}(\text{ph1})_2(\text{bpy})]^{3+}$
 c) 三(4,7-二甲苯-1,10-菲咯啉)钴(Ⅲ) $[\text{Co}(\text{DIP})_2]^{3+}$
 d) 三(3,4,7,6-四甲基-1,10-菲咯啉)钌(Ⅱ) $[\text{Ru}(\text{TMP})_2]^{2+}$
 e) 二(4,7-二甲苯-1,10-菲咯啉)[4,7-二甲-1,10-菲咯(磺氨基乙基)二咪(氧乙基)胺] $[\text{Ru}(\text{DIP})_2, \text{Macro-amine}]^{4+}$

$[\text{Rh}(\text{ph1})\text{bpy}]^{3+}$ (图5b) 还能断裂DNA长链, 图5a $[\text{Rh}(\text{Phen})_2\text{ph1}]^{3+}$ 专门断裂核酸链中5'-嘧啶-嘌呤-3'的链段。多数这样金属配合正离子有氧化性, 通过夺取脱氧核糖中的氢, 或者通过单线态氧攻击DNA的碱基而解聚这些高分子。挂在大分子多氨基上的化合物(图5e)也与DNA结合, 并且与铜离子配合, 断裂核酸的磷酸二酯链, 从而达到检测DNA的碱基序列, 提供DNA的螺旋方式等信息。

参 考 文 献

- [1] Stone, F.G.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, 23, 89
- [2] Conan, L.J., Hoffmann, R., *Organometallics*, 1989, 8, 1921
- [3] Masamune, S., Hanzawa, Y., Snow, J.T., Tobita, H., Williams, D.J., *Organometallics*, 1984, 3, 333
- [4] Sila, L.R., Bickelstoft, R.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 6454
- [5] Herrmann, W. A., Serrano, R., Weichmann, J., *J. Organomet. Chem.*, 1985, 246, C87
- [6] 唐放庆, 李前树, 〈原子簇化合物的结构规则〉, 黄耀曾, 钱延龙主编, 金属有机化学进展, 化学工业出版社, 北京, 1987
- [7] Fenske, D., Ohmer, J., Hachgenei, J., Merzweiler, K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 1277
- [8] Song, L. C., Kaciata, M., Wang J. T., *J. Organomet. Chem.*, 1988, 340, 239
- [9] Parger, P., Santarsiero, T., Armantrout, J., Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 5178
- [10] Herrmann, W. A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, 27, 1297
- [11] Spensler, M. B., Weidler B. H., Stoutland, P. O., Bergman, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 6841
- [12] Glueck, D. S., Hollander F. J., Bergman, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 2719
- [13] Crowe, M., *Cancer Letters*, 1984, 24, 6
- [14] Thayer, J. S., *Applied Organomet. Chem.*, 1987, 227
- [15] 王积涛, 谢庆兰, 廖仁安等高等学校化学学报, 1988, 9, 466
Leukevics, E., Ignatovich, L., Porsimov, N., Germane, S., *Applied Organomet. Chem.*, 1988, 2, 115
- [16] 康伯笙, 庄伯涛, 刘秋田, 卢嘉锡, “钼铁硫原子簇化合物与化学模拟生物固氮”, 黄耀曾, 钱延龙主编〈金属有机化学进展〉, p-143, 化学工业出版社, 北京, 1987
- [17] 吴越, 叶兴凯, 赵德超, “温和条件下分子氧的催化活化”, 同上书, p-243
- [18] Barton J. K. et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 4520