

金属配位化合物生物活性及磁性的研究进展

孙程远¹, 朱金丽^{1,2*}

¹南通大学化学化工学院, 江苏 南通

²南通智能与新能源材料重点实验室, 江苏 南通

收稿日期: 2022年6月30日; 录用日期: 2022年8月2日; 发布日期: 2022年8月9日

摘要

金属配位化合物表现出具有巨大的研究前景, 不仅在抑菌、抗癌、抗凝血、镇痛等方面为各类抗传染病药物的研发提供了新思路, 而且其优异的磁性性能为金属配位化合物作为高密度的信息存储、磁致冷、量子计算等奠定了理论研究基础。金属配位化合物巨大的潜在应用价值引起了生物无机化学和功能配位化学等领域众多研究者的关注。本文介绍了近年来金属配位化合物在生物活性和磁性两个方向上取得的最新进展。

关键词

金属配位化合物, 结构, 抑菌性能, 磁弛豫

Recent Advances in Biological Activity and Magnetic Properties of Metal Coordination Compounds

Chengyuan Sun¹, Jinli Zhu^{1,2*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

²Nantong Key Laboratory of Intelligent and New Energy Materials and Devices, Nantong Jiangsu

Received: Jun. 30th, 2022; accepted: Aug. 2nd, 2022; published: Aug. 9th, 2022

Abstract

Metal coordination compounds have great prospects, which not only provide a new idea in the development of bacteriostatic, anti-cancer, anticoagulant, analgesia, etc. for the anti-infectious drugs, but also lay a theoretical research basis due to the excellent magnetic properties in high density information storage, magnetic refrigeration, and quantum computation. The great potential application of metal coordination compounds has attracted the attention of many researchers in bio-inorganic chemistry and functional coordination chemistry. Recent advances in biological activity

*通讯作者。

and magnetic properties of metal coordination compounds are reviewed in this paper.

Keywords

Metal Coordination Compounds, Structure, Bacteriostatic Performance, Magnetic Relaxation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,随着人们健康意识的提升,以及对工作环境和家庭卫生的重视,促进了对抑菌材料的研究和开发,如对抗传染病等药物的研发,引起传染病的主要途径是自然界中的有害微生物如细菌、病毒等,理想型的抗病药物或抑菌剂,应具有长效、广谱等抑菌效果[1]。在人类历史长河中,严重的病毒灾害曾多次侵袭人们健康的生活,如何开发有效的抑菌剂,以及如何在更广阔的领域中进行实际应用是研究的重要课题[2]。近年来,许多科研人员的主要工作是研究配合物抑菌药物的活性及配合物构效关系[3]。在已有文献报道中,大部分配合物抑菌药物都具有比自身配体强的生物活性[4],而主要作用机制还在进一步研究。

金属配位化合物(metal coordination compound),简称金属配合物,它在配位化学各个领域是发展较快的领域,其形成是由具有接受孤对电子的原子或离子(称中心离子)与给出孤对电子的离子或分子(称配体),按一定的空间构型和比例形成的化合物。近年来,金属配合物因其具有多样的拓扑结构以及在功能材料所具有的潜在的应用价值(吸附、催化等性质),而受到广泛关注[5][6][7][8]。

配合物的制备及表征是属于功能化学,是以制备具有独特的光、电、磁、催化和吸附等性能的功能材料为主要目的。而配合物抑菌活性探究属于生物无机化学领域,是以揭示无机金属元素和有机生命体相互作用为主要研究内容。生物无机化学[9]和功能配位化学[10]相互交叉,已成为配位化学的主要研究方向。迄今为止,国内科研人员已经成功开展了一系列深入的研究工作并取得了丰硕的科研成果,也更深层的融合了无机功能配合物和有机生命体的学科研究,并极大的促进了二者的发展。

2. 金属配合物的生物活性

由于金属配合物自身所具有独特的结构而聚焦了世界的研究热点。近年来,化学工作者致力于探究配合物的生物活性及结构的关系,发现金属配合物具有抑菌、抗癌、抗凝血、镇痛等生物作用。相比简单的金属离子,金属与配体形成配合物具有更高的稳定性、适应性和灵敏度,应用价值也随之增大。选择的配体可以是简单的有机物(如羧酸、吡啶等)也可以是大分子有机物(如氨基酸、单糖、肽链等),而这些物质在生物体内都比较丰富,因此,对金属配合物的生物活性研究具有重要的意义。

2.1. 金属配合物的抑菌作用

金属配合物具有杀菌、抗癌、抗凝血等生物作用[11]。配合物中围绕金属中心的有机框架可具有多种活性基团,如羟基、羧基、氨基等,所以金属配合物具有较好细胞膜穿透性,这使它具有潜在的广谱抑菌性,并且抗耐药性强,拥有更好的潜在医药价值。

刘汉甫的报道中,Zn 配合物通过抑菌实验证明,配合物与配体都具有中等的抑菌效果[12],其中对

金黄色葡萄球菌和枯草杆菌, 配合物对它们的抑菌活性比配体的强, 而对大肠杆菌, 配合物的抑菌性比配体弱。陈凤英以异烟酸为配体与 Nd 制备配合物 $[\text{Nd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})(\text{H}_2\text{O})_2]$, 并探究了配合物对小麦条锈病菌和大肠杆菌的抑菌活性[13]。结果发现, 配合物对两种病菌都有较好的抑制效果, 且抑菌效果随着药剂浓度梯度的降低抑制率不同幅度的减小。

王刚以吡唑啉酮(HPMTP)为原料合成了 HPMTP 席夫碱, 进一步合成了一系列过渡金属配合物, 并对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的抑菌活性进行检测, 结果发现金属配合物的抑菌能力比 HPMTP 和席夫碱配体的抑菌能力强[14]。同样含有席夫碱的配合物还有李耿报道的 6 种金属配合物, 其抑菌试验同样显示配合物的抑菌活性比单一配体的抑菌活性强[15]。

三唑类化合物及其衍生物具有高效生物抑菌活性, 而将其作为配体与金属离子配位形成的金属配合物使得抑菌活性得到很大提高。熊萍萍采用羧酸取代的三唑化合物为配体合成了多种 Cu、Co、Ni 配合物, 并对这些配合物的抑菌活性进行比较。结果显示, 在不同的配合物中 $[\text{Cu}_{0.5}\text{-羧酸三唑}]_n$ 的抑菌性要强于其它结构的配合物; 与同构的 Co、Ni 配合物相比, 都具有较强的抑菌效果, 但还是略逊色于配合物 $[\text{Cu}_{0.5}\text{-羧酸三唑}]_n$ [16]。高霞等以苯并三氮唑和二溴己烷为配体与稀土离子合成配合物, 并对腐皮镰刀真菌的生物活性进行检测, 研究显示配体和配合物都具有抑菌活性, 而配合物的抑菌活性比配体的抑菌活性强[17]。

除小分子物质外, 大分子物质也可以作为配体与金属离子形成配合物, 从而可能促使金属离子在生物体或细胞内的运输转移等。不同金属离子的配合物具有不同的性质, 李小芳等制备的三种壳聚糖金属配合物(Zn、Ni、Co-壳聚糖)在体外抑菌活性研究中都展现出了对壳聚糖抑菌活性的提升, 对三种金属配合物抑菌性比较得出的结论是: $[\text{Zn-Cs}]$ 的抑菌活性要明显强与其他两种配合物[18]。此外, 周映霞以壳聚糖为配体和 Cu、Co、Ni 离子反应得到了多个配合物, 通过抑菌试验证明, 壳聚糖和其金属配合物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌显示出不同程度的抑菌效果, 这可能与金属配合物所含的金属离子种类有密切关系, 其中 Zn 配合物的抑菌活性更明显[19]。

在配合物的生物活性研究中部分铂金属药物已进入临床试验, 但副作用影响很大。随着不断的研究发现, 金属钆配合物能很大程度改善铂类配合物的缺陷(细胞毒性过大、副作用大等)。近年研究发现, 钆配合物被发现有一定的抑菌作用。刘汉杰的研究中, 对比探讨三种钆配合物(联吡啶、菲罗琳及联吡啶吩噻类)的抑菌活性并结合与 DNA 的连接能力对抑菌机理做了简单分析[20]。

虽然关于金属配合物抑菌活性的研究不断增加, 但针对金属配合物抑菌性亟待解决的问题还有很多[21]。首先, 金属配合物的抑菌效果要强与配体本身, 少数会出现金属抑制配体的抑菌效果。其次, 配合物对细菌作用的抑菌机理尚未明确, 正在研究中。再者, 分析比较配合物自身结构等特性对抑菌活性的影响也十分困难。

2.2. 金属配合物的其他生物活性

金属配合物在识别、调控核酸, 抗癌、抗凝血等多方面都具有一定的研究前景和潜在的应用价值[22]。铂类配合物是已经用于临床治疗的药物, 从跨膜转运、解离、靶向迁移到识别及调节 DNA 这几个步骤作用于癌细胞。但其具有毒副作用(肾毒, 导致神经疾病等)、交叉耐药等巨大缺陷[23]-[31]。

杨青合成了一系列以手性临二胺为配体的铂配合物, 研究显示部分配合物有一定的抗白血病活性。铂类配合物作为抗肿瘤药物与肿瘤细胞的 DNA 作用, 对 DNA 抑制、损伤、调控, 从而诱导细胞凋亡[32]。Barton 的报道中指出配合物 $[(\text{Phen})_2\text{Ru}(\text{dppz})](\text{PF}_6)_2$ 与 DNA 结构中沟槽部结合, 导致 DNA 结构的破坏[33][34]。刘汉杰在此基础上进一步实验通过荧光光度法和凝胶电泳法验证了该配合物具有一定的抑菌活性[35]。

多核铂配合物具有潜在的多位点桥联模式, 相比经典单核配合物, 多核配合物与 DNA 结合形成不同结构, 因而具有了克服耐药性的潜力。Teletchéa 报道配合物与小牛胸腺 DNA 相互作用, 与经典铂的作

用方式有所不同, 能有效克服顺铂的耐药性[36]。

金属配合物的抗凝血作用的研究是近年来备受关注的发展方向之一, 金属配合物可能与血清白蛋白相互作用, 进而使其构象改变。宋玉民课题组对金属配合物抗凝血作用进行了一系列研究, 其中通过荧光淬灭反应对 Fe、Cu-华法灵-水杨酸两个三元配合物与人血清白蛋白的相互作用进行了研究[37]。结果显示, Fe 和 Cu 两个配合物改变蛋白质构象的作用力不同, 前者通过氢键和范德华力, 后者通过静电引力作用。该课题组合成了多种以阿魏酸为配体的稀土、过渡二元配合物及多种华法灵、阿魏酸为配体的三元配合物。实验研究了配合物的抗凝血时间和复钙时间及部分配合物的抗肿瘤活性。研究表明三元配合物具有较好的抗凝血性质, 金属配合物浓度越大抗凝血时间越长。

此外, 金属配合物还具有抗病毒作用, 如 Manolov 等报道的稀土配合物抗 HIV 病毒的研究[38]; Ce 配合物具有优异的抗流感病毒活性[39]; 以及吴新宇等发现稀土配合物抑制 HBV 病毒生物活性[40]。在金属配合物应用于人体疾病治疗等方面, 总会涉及到金属对人体的毒害作用, 而目前研究者正努力寻找理想的金属配合物, 即具备良好的生物活性, 又不产生毒副作用。

3. 金属配合物的磁性

金属配合物是由无机的金属离子和有机的配体组成的金属有机化合物, 因此, 其可能具有无机和有机化合物的特性, 也可能会相互抑制, 而减弱无机物和有机物的特性。金属中心离子不仅拥有多种不同的配位构型(图 1), 而且部分金属离子具有可变化价从而能够展现氧化还原、电子传递等性质。因此配合物是很好的新型材料, 而性能可以通过自主设计、晶体工程等方法实现控制和调节[41]。

金属配合物的金属中心主要是过渡和稀土金属离子通过氧桥联形成。过渡金属在元素周期表中有极其重要的位置, 其种数庞大, 一般具有外层单电子, 易失去, 使得在化学反应中呈现不同的价态, 有时可通过金属呈现不同的颜色来区分其内部的金属外层电子排布。相比之下, 稀土元素外层电子排布则容易失去三个电子(两个 *s* 电子, 一个 *d* 电子或 *4f* 电子), 使其常呈现 +3 价态。形成金属配合物时, 金属接受由配体提供的孤对电子, 其整体的磁性一般取决于配位后的金属离子[42]。当外层价电子都成对时, 形成的配合物一般呈现反磁性, 当外层电子有单电子或 *d* 轨道不杂化时, 配合物呈现顺磁性。

单分子磁体

作为分子磁性材料的重要成员之一, 单分子磁体与其他金属材料相比具有许多优异特点[43], 1) 它是独立单个分子, 具有独特的构型, 结构固定, 尺寸单一; 2) 其自身的磁性性质可通过金属离子和有机配体的选择而改变; 3) 相比在特殊条件下才能得到的材料, 单分子磁体可通过普通的化学反应合成。

单分子磁体可以看成是单个分子构成的第一个真正意义上的单分散的纳米级磁体。单分子磁体, 在性能上满足了信息技术领域需要的更高储存密度、更快计算速度, 因此单分子磁体在量子计算和信息存储等方面具有广阔的应用前景[44] [45]。

最早, Sessoli 报道的 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]$ ($S = 10$) 单分子配合物在磁场下可被磁化具有超顺磁性, 撤去外加磁场后能够保持磁化性质, 因此被称为单分子磁体(single-molecule magnets, SMMs) [46]。随后, 配合物的磁性研究逐渐吸引了科学家们的注意, 相继得到了含 Mn、Fe、Ni 等金属具有单分子磁体性质的配合物。2002 年, Christou 等人报道了具有高自旋基态($S = 11/2$)的 $[\text{Mn}_9]$ 配合物, 通过磁性检测展现出磁滞行为, 并具有 $U_{\text{eff}} = 4.5 \text{ K}$ 的磁翻转能垒[47]。2007 年, Christou 报道了 25 核的 Mn^{II} 和 Mn^{III} 混合价态金属配合物 $[\text{Mn}_{25}\text{O}_{18}(\text{OH})_2(\text{N}_3)_{12}(\text{pdm})_6(\text{pdmH})_6]\text{X}_2$, 配合物具有内分层对称的结构(图 2), 交流磁化率检测显示其虚部信号在不同频率中存在信号分离现象, 证明了它可作为单分子磁体[48]。在进一步的实验中, 混入 2-羟甲基吡啶, 成功的改变了配合物的外围有机壳组成, 合成了新型 $[\text{Mn}_{25}\text{O}_{18}(\text{OH})(\text{OMe})(\text{hmp})_6(\text{pdm})_6]$

(pdmH)₆[(N₃)₂(ClO₄)₆] 配合物, 同样其交流信号展现了单分子磁体性质, 其基态是 $S = 61/2$ [49]。

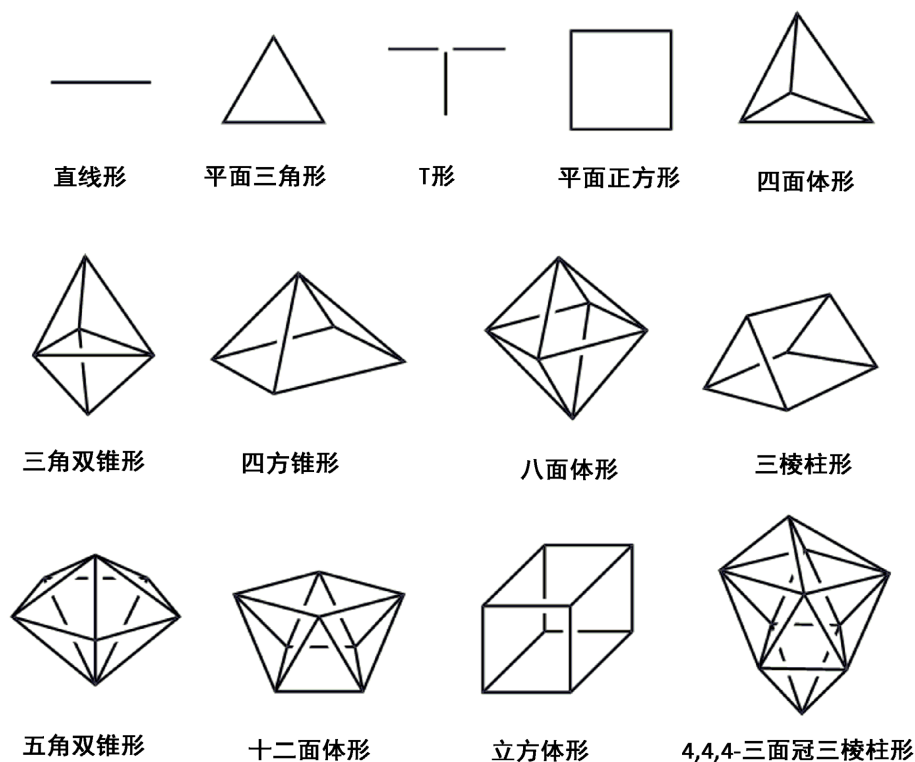


Figure 1. The coordination configurations of metal centers

图 1. 金属中心的空间几何配位构型

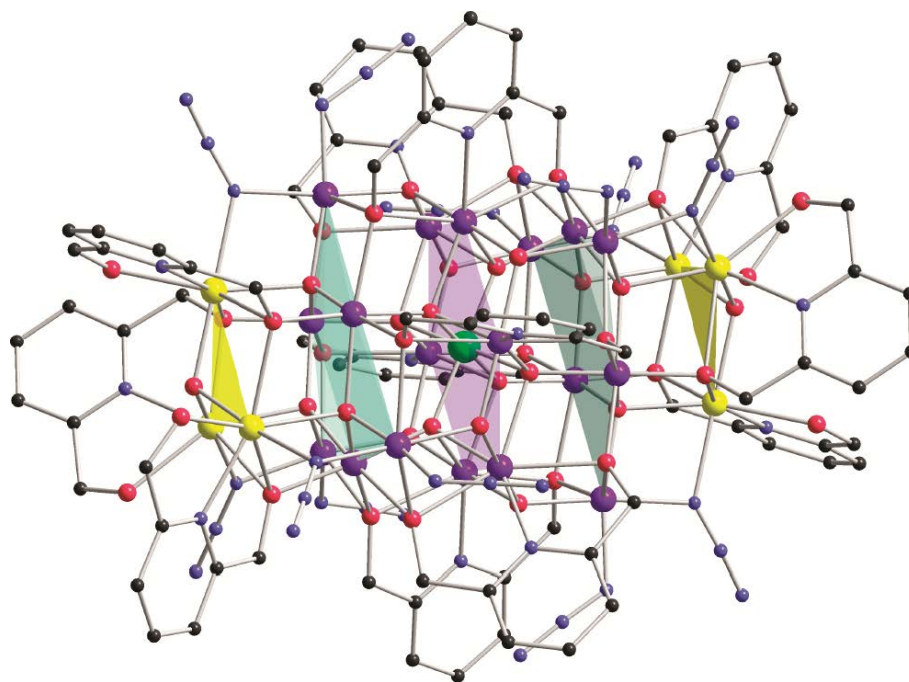


Figure 2. Molecular structure of [Mn₂₅]-complex. Color schemes: Mn, green; N, blue; O, red; C, grey

图 2. [Mn₂₅]配合物的分子结构图。配色: 锰, 绿色; 氮, 蓝色; 氧, 红色; 碳, 灰色

在 $[\text{Mn}_{18}]$ 配合物的研究中, Christou 证明该配合物大的自旋基态($S = 13$)是由量子隧穿(QTM)所导致[50]。交流磁化率展现出虚部信号的频率依赖性, 可作单分子磁体, 通过阿伦尼乌斯公式拟合得出有效的高能量壁垒 $U_{\text{eff}} = 21.3\text{K}$ 。2005 年, Pecoraro 课题组研究合成了两个高核混价态 Mn 配合物 1- $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_{22}]$ 和 2- $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_{22}]$, 二者交流信号都显现出单分子磁体性质, 阿伦尼乌斯拟合计算得出 1- $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_{22}]$ 和 2- $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_{22}]$ 的有效能垒 U_{eff} 分别为 16.5 K 和 36.2 K, 后者能垒较高可能是由于配合物的分子结构呈现低对称性导致[51]。

14 核的 Co 配合物[52], 以两种吡啶醇(2-甲基醇吡啶和 2,6-二甲基醇吡啶)为配体, 具有类似盾牌形的金属核, 交流磁化率虚部信号在 $< 4.5\text{K}$ 的温度下显示频率依赖性(图 3a), 证明了此配合物是单分子磁体。Winpenny 课题组报道了一系列多核 Co 配合物, 磁性研究显示, $[\text{Co}_8]$ 配合物在 0.14 K~7 K 温度范围内展现了“蝴蝶状”特征分离曲线(图 3b), 进一步证明了 $[\text{Co}_8]$ 配合物具有单分子磁体性质[53] [54]。

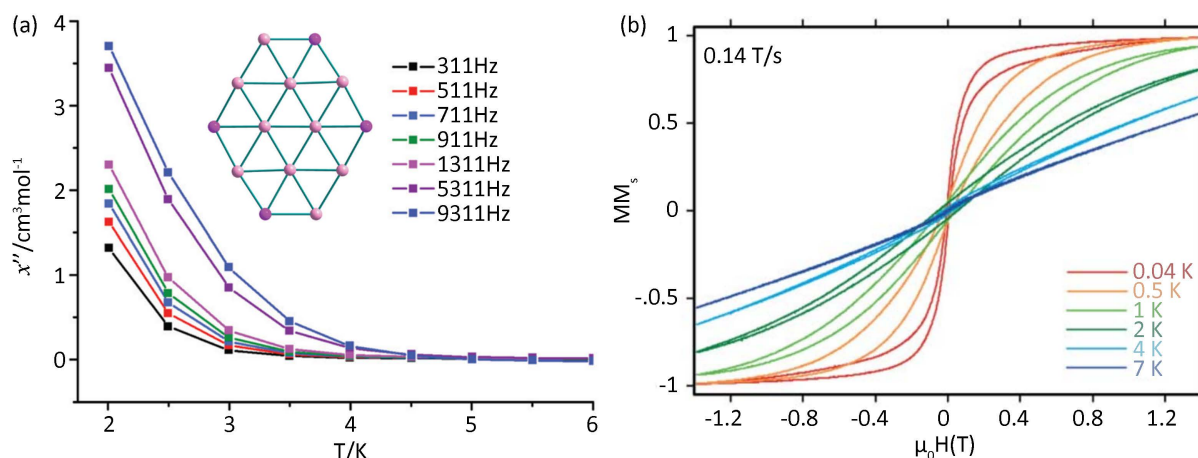


Figure 3. (a) χ'' versus T for $[\text{Co}_{14}]$ with the topology of the core inside. Color schemes: Co, light green; (b) Hysteresis loops for $[\text{Co}_8]$ -complex

图 3. (a) 交流磁化率虚部信号(χ'')及 $[\text{Co}_{14}]$ 配合物的金属中心构型图。配色: 锰, 绿色; 氮, 蓝色; 氧, 红色; 碳, 灰色。(b) $[\text{Co}_8]$ 配合物的磁滞回线

综上所述, 单分子磁体必须具备两个条件, 首先, 拥有较高的自旋基态(S), 其次, 拥有显著的磁各向异性(负的零场分裂参数, D) [55], 从而得到自旋反转的高能量壁垒的配合物, 使其具有慢磁弛豫行为。对单分子磁体的检测方法主要是 1) 检测低温磁滞回线; 2) 对交流磁化率的虚部信号所具有的频率依赖性的检测(信号会出现峰值)。

随着单分子磁体的发展, 研究表明高的 S 值和明显的 D 值不能同时存在于一个体系[56]。Ruiz 报道的 Mn_6 配合物证明了这点, 其能量壁垒大小取决于自旋耦合作用强度[57]。所以, 在配合物中引入强自旋耦合的离子是解决问题的一种方法。稀土离子具备了单电子数多和强自旋耦合两大特点, 故合成稀土过渡金属配合物成为研究单分子磁体的方向之一。Matsumoto 获得了第一个稀土过渡单分子磁体 $[\text{Dy}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}]_2$ [58], 随后关于 3d-4f 单分子磁体的报道逐渐增多。陈小明报道的 $[\text{CuTb}]$ 双核配合物[59]、Mori 课题组合成的三核 $[\text{CuDy}_2]$ [60]、Prodius 课题组的四核 $[\text{Mn}_2\text{Tb}_2]$ [61]、Christou 课题组的 $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2]$ [62] 及 Ghosh 课题组的六核 $[\text{Cu}_4\text{Dy}_2]$ [63]等都表现出单分子磁体的性质。

4. 结论

金属配合物的性质研究意义主要集中在磁性、荧光及催化等方面。在最近的研究中, 单分子磁体可作为配合物特殊磁性的代名词, 其可视作分子水平的新型磁性材料, 它能够把分子作为信息储存的单元,

其巨大的潜在应用价值引起了世界各国研究者的关注, 并进行了大量相关的实验工作和理论研究。由于诸多不可控条件的影响及测量方法和手段的限制, 在实验工作前开展理论性研究是非常必要的。到目前为止, 理论研究虽在不断发展, 但仍存在很多问题, 如配合物分子构型与性质、阻塞温度与能量壁垒、配位场与交换耦联等之间的关系有待进一步研究解决。

金属配合物还具有一定的生物活性研究意义, 目前, 对抑菌活性的研究, 主要是开发高效及广谱的抑菌药物。对抑菌金属配合物的现状分析得出目前研究迫切需要解决的问题主要有: 1) 配合物的抑菌效果要比自身配体抑菌效果强, 原因需进一步研究; 2) 利用天然产物作为金属配合物合成的配体, 从而促进其开发和利用; 3) 进一步明确金属配合物的抑菌机理。

基金项目

江苏省高校自然科学基金(No. 19KJB430030)和南通市科技项目(No. JC2020130, JC2020133, JC2020134)资助。

参考文献

- [1] 杨明, 朱凤博, 汪明玥, 等. 抗菌剂与功能化 EVA 抑菌材料的研究进展[J]. 广州化工, 2010, 38(12): 18-19+66.
- [2] 李娜, 罗虎. 抗菌剂的应用及发展现状[J]. 化工技术与开发, 2012, 41(5): 30-33.
- [3] 马兴铭, 雒艳萍, 杨汝栋, 等. 2-羧甲氧基苯甲醛苯甲酰胺及其配合物抑菌活性的构效关系[J]. 中国临床药理学与治疗学, 2004, 9(2): 201-203.
- [4] 胡春燕, 温世和, 聂旭亮, 等. 烯唑醇配合物的合成, 晶体结构与抑菌活性研究[J]. 江西农业大学学报, 2015(1): 73-78.
- [5] 宋玉民, 马俊怀, 张玉梅. 姜黄素苯胺希夫碱稀土配合物的抑菌性研究[J]. 化学试剂, 2013, 35(12): 1069-1072+1093.
- [6] Tomás-Mendivil, E., Díez, J. and Cadierno, V. (2013) Palladium(II) Complexes with Symmetrical Dihydroxy-2,2'-Bipyridine Ligands: Exploring Their Inter- and Intramolecular Interactions in Solid-State. *Polyhedron*, **59**, 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.04.043>
- [7] Kawahara, R., Fujita, K.I. and Yamaguchi, R. (2012) ChemInform Abstract: Dehydrogenative Oxidation of Alcohols in Aqueous Media Using Water-Soluble and Reusable Cp*Ir Catalysts Bearing a Functional Bipyridine Ligand. *ChemInform*, **43**, 3643-3646. <https://doi.org/10.1002/chin.201231070>
- [8] Depasquale, J., Nieto, I., Reuther, L.E., et al. (2013) Iridium Dihydroxybipyridine Complexes Show That Ligand Deprotonation Dramatically Speeds Rates of Catalytic Water Oxidation. *Inorganic Chemistry*, **52**, 9175-9183. <https://doi.org/10.1021/ic302448d>
- [9] Lippard, S.J. and Berg, J.M. (1994) Principles of Bioinorganic Chemistry. University Science Book, California.
- [10] Ciardelli, F., Tsuchida, E. and Wohrle, D. (1996) Macromolecular-Metal Complexes. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-60986-2>
- [11] 李晓滨, 周爱儒, 余文华, 等. 稀土化合物氯化亚铈对人肺癌细胞 PG、人胃癌细胞 BGC-823 的作用[J]. 中国生物化学与分子生物学报, 1999, 15(4): 651-654.
- [12] 刘汉甫, 马献力, 陈素一, 等. 锌三元配合物的合成及其抑菌活性研究[J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2015, 33(4): 103-107.
- [13] 陈凤英, 金振国. 异烟酸钼配合物的热稳定性和生物活性研究[J]. 商洛学院学报, 2015(6): 24-26+58.
- [14] 王刚, 刘燕青, 李爱秀, 等. HPMTp 缩 L-苯丙氨酸乙酯席夫碱配体及其配合物的合成、结构表征和抑菌活性[J]. 新乡医学院学报, 2015, 32(1): 8-11.
- [15] 李耿, 雷维, 冯高潮, 等. 噻吩胺缩水杨醛 Schiff 碱及配合物的合成与抗菌活性[J]. 化工科技, 2016, 24(3): 9-13.
- [16] 熊萍萍. 4-(1H-1,2,4-三唑-1-亚甲基)苯甲酸过渡金属配合物的合成、结构、抑菌活性及 DNA 裂解活性研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西北大学, 2015.
- [17] 高霞, 潘会宾. 镨(III)、镕(III)与 1,6-双(苯并三氮唑)己烷配合物的抑菌性研究[J]. 兰州文理学院学报(自然科学版),

- 2016, 30(5): 39-43.
- [18] Li, X.F., Feng, X.Q., Sheng, S., *et al.* (2016) Antibacterial Characteristics and Mechanism of Chitosan-Metal Complex. *Natural Product Research & Development*, **28**, 17-22.
- [19] 周映霞, 王睿颖, 黄水萍, 等. 多齿配体三联吡啶衍生物的过渡金属配合物研究[J]. 河南科学, 2015, 33(12): 2091-2095.
- [20] 刘汉杰. 多吡啶钌配合物的制备、表征以及抗菌机理研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 西南大学, 2016.
- [21] Ibrahim, I.R., Sugimoto, Y. and Aoki, T. (2000) Ovotransferrin Antimicrobial Peptide (OTAT-92) Kills Bacteria through a Membrane Damage Mechanism. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, **1523**, 196-205. [https://doi.org/10.1016/S0304-4165\(00\)00122-7](https://doi.org/10.1016/S0304-4165(00)00122-7)
- [22] 王莉, 宋玉民. 稀土-姜黄素-吡啶/2,2-联吡啶/1,10-菲罗啉配合物的抗肿瘤活性[J]. 中国稀土学报, 2014, 32(1): 50-60.
- [23] Koike, T., Takamura, M. and Kimura, E. (1994) Role of Zinc(II) in β -Lactamase(II): A Model Study with a Zinc(II)-Macrocyclic Tetraamine (1,4,7,10-Tetraazacyclododecane, Cyclen) Complex. *Journal of the American Chemical Society*, **116**, 8443-8449. <https://doi.org/10.1021/ja00098a002>
- [24] Kimura, E., Nakamura, I., Koike, T., *et al.* (1994) Carboxyester Hydrolysis Promoted by a New Zinc(II) Macrocyclic Triamine Complex with an Alkoxide Pendant: A Model Study for the Serine Alkoxide Nucleophile in Zinc Enzymes. *Journal of the American Chemical Society*, **116**, 4764-4771. <https://doi.org/10.1021/ja00090a024>
- [25] Li, S.A., Yang, D.X., Li, D.F., *et al.* (2002) Carboxyester Hydrolysis Promoted by Dizinc(II) Macrocyclic Polyamine Complexes with Hydroxyethyl Pendants: A Model Study for the Role of the Serine Alkoxide Nucleophile in Zinc Enzymes. *New Journal of Chemistry*, **26**, 1831-1837. <https://doi.org/10.1039/b205302k>
- [26] Matesanz, A.I., Hernández, C., Rodríguez, A., *et al.* (2011) Novel Bis(Thiosemicarbazones) of the 3,5-diacetyl-1,2,4-triazol Series and Their platinum(II) Complexes: Chemistry, Antiproliferative Activity and Preliminary Nephrotoxicity Studies. *Dalton Transactions*, **40**, 5738-5745. <https://doi.org/10.1039/c1dt10212e>
- [27] Uemura, M., Suzuki, T., Nishio, K., *et al.* (2012) An *in Vivo* Highly Antitumor-Active Tetrazolato-Bridged Dinuclear Platinum(II) Complex Largely Circumvents *in Vitro* Cisplatin Resistance: Two Linkage Isomers Yield the Same Product upon Reaction with 9-Ethylguanine but Exhibit Different Cytotoxic Profiles. *Metallomics*, **4**, 686-692. <https://doi.org/10.1039/c2mt20026k>
- [28] Gencheva, G., Tsekova, D., Gochev, G., *et al.* (2007) Synthesis, Structural Characterization, and Cytotoxic Activity of Novel Paramagnetic Platinum Hematoporphyrin IX Complexes: Potent Antitumor Agents. *Metal-Based Drugs*, **2007**, Article ID: 067376. <https://doi.org/10.1155/2007/67376>
- [29] Skander, M., Retailleau, P., Bourrié, B., *et al.* (2010) N-Heterocyclic Carbene-Amine Pt(II) Complexes, a New Chemical Space for the Development of Platinum-Based Anticancer Drugs. *Journal of Medicinal Chemistry*, **53**, 2146-2154. <https://doi.org/10.1021/jm901693m>
- [30] Divsalar, A., Saboury, A.A., Ahadi, L., *et al.* (2010) Investigation of Effects of Newly Synthesized Pt(II) Complex against Human Serum Albumin and Leukemia Cell Line of K562. *BMB Reports*, **43**, 766-771. <https://doi.org/10.5483/BMBRep.2010.43.11.766>
- [31] 兰淑芬. 席夫碱铂配合物对 PTPs 的抑制及抗肿瘤活性研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 山西大学, 2015.
- [32] 杨青. 新型手性邻二胺配体金属(铱(III)、铂(II))配合物的设计合成及其抗肿瘤活性研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 复旦大学, 2013.
- [33] Komor, A.C. and Barton, J.K. (2013) The Path for Metal Complexes to a DNA Target. *Chemical Communications*, **49**, 3617-3630. <https://doi.org/10.1039/c3cc00177f>
- [34] Basile, L.A., Raphael, A.L. and Barton, J.K. (2002) Metal-Activate Hydrolytic Cleavage of DNA. *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 7550-7551. <https://doi.org/10.1021/ja00258a061>
- [35] 刘汉杰, 付彬, 付爱玲, 等. 多吡啶钌配合物[(Phen)₂Ru(dppz)](PF₆)₂ 的抗菌活性及机制研究[J]. 中国药理学通报, 2016, 32(9): 1249-1253.
- [36] Teletchéa, S., Komeda, S., Teuben, J.M., *et al.* (2006) A Pyrazolato-Bridged Dinuclear Platinum(II) Complex Induces Only Minor Distortions upon DNA-Binding. *Chemistry*, **12**, 3741-3753. <https://doi.org/10.1002/chem.200500923>
- [37] 宋玉民, 刘哲, 王坤杰, 等. 具抗凝血作用的铁、铜三元配合物与人血清白蛋白的相互作用[J]. 化学学报, 2010, 68(21): 2191-2198.
- [38] Manolov, I., Raleva, S., Genova, P., *et al.* (2006) Antihuman Immunodeficiency Virus Type 1 (HIV-1) Activity of Rare Earthmetal Complexes of 4-Hydroxycoumarins in Cell Culture. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, **2006**,

Article ID: 071938. <https://doi.org/10.1155/BCA/2006/71938>

- [39] Liu, J., Mei, W.J. and Xu, A.W. (2004) Synthesis, Characterization and Antiviral Activity against Influenza Virus of a Series of Novel Manganese-Substituted Rare Earth Borotung States Heteropoly Oxometalates. *Antiviral Research*, **62**, 65-71. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2003.12.004>
- [40] 吴新宇. 新型稀土杂多化合物(代号 PTW-6)抗乙肝病毒的实验研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2007.
- [41] 余世雄. 稀土金属配合物的合成、结构及磁性研究[D]: [博士学位论文]. 苏州: 苏州大学, 2013.
- [42] 李艺蕾. 稀土羧酸配合物的合成、结构和分子磁学性能[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 江西师范大学, 2015.
- [43] 张旭红, 王淑萍. 3d-4f 单分子磁体[J]. 化学进展, 2010, 22(9): 1709-1719.
- [44] Kahn, O. (2000) Chemistry and Physics of Supramolecular Magnetic Materials. *Accounts of Chemical Research*, **33**, 647-657. <https://doi.org/10.1021/ar9703138>
- [45] Leuenberger, M.N. and Loss, D. (2001) Quantum Computing with Molecular Magnets. *Nature*, **410**, 789-793. <https://doi.org/10.1038/35071024>
- [46] Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, A., *et al.* (1993) Magnetic Bistability in a Metal-Ion Cluster. *Nature*, **365**, 141-143. <https://doi.org/10.1038/365141a0>
- [47] Boskovic, C., Wernsdorfer, W., Folting, K., *et al.* (2002) Single-Molecule Magnets: Novel Mn₈ and Mn₉ Carboxylate Clusters Containing an Unusual Pentadentate Ligand Derived from Pyridine-2,6-Dimethanol. *Inorganic Chemistry*, **41**, 5107-5118. <https://doi.org/10.1021/ic020217p>
- [48] Murugesu, M., Takahashi, S., Wilson, A., *et al.* (2015) Large Mn₂₅ Single-Molecule Magnet with Spin S = 51/2: Magnetic and High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopic Characterization of a Giant Spin State. *Inorganic Chemistry*, **47**, 9459-9470. <https://doi.org/10.1021/ic801142p>
- [49] Stamatatos, T.C., Abboud, K.A., Wernsdorfer, W., *et al.* (2007) A New Mn₂₅ Single-Molecule Magnet with an S = 61/2 Ground State Arising from Ligand-Induced 'Spin-Tweaking' in a High-Spin Molecule. *Polyhedron*, **26**, 2095-2100. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.10.011>
- [50] Brechin, E.K., Sañudo, E.C., Wernsdorfer, W., *et al.* (2005) Single-Molecule Magnets: Structure and Properties of [Mn₁₈O₁₄(O₂CMe)₁₈(hep)₄(hepH)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂ with Spin S = 13. *Inorganic Chemistry*, **44**, 502-511. <https://doi.org/10.1021/ic048857a>
- [51] Zaleski, C.M., Depperman, E.C., Dendrinou Samara, C., *et al.* (2005) Metallocryptate Single-Molecule Magnets: Effect of Lower Molecular Symmetry on Blocking Temperature. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 12862-12872. <https://doi.org/10.1021/ja050951i>
- [52] Peng, Y., Tian, C.B., Zhang, H.B., *et al.* (2012) Synthesis, Structure and Magnetic Study of a Novel Mixed-Valent Co(II)₁₀Co(III)₄ Shield Constructed by Mixed Pyridine-Alcoholate Ligands. *Dalton Transactions*, **41**, 4740-4743. <https://doi.org/10.1039/c2dt12487d>
- [53] Langley, S., Helliwell, M., Sessoli, R., *et al.* (2008) Synthesis and Structural and Magnetic Characterization of Cobalt(II) Phosphonate Cage Compounds. *Inorganic Chemistry*, **47**, 497-507. <https://doi.org/10.1021/ic700984r>
- [54] Langley, S.J., Helliwell, M., Sessoli, R., *et al.* (2005) Slow Relaxation of Magnetisation in an Octanuclear Cobalt(II) Phosphonate Cage Complex. *Chemical Communications*, **40**, 5029-5031. <https://doi.org/10.1039/b510106a>
- [55] Tang, J.K., Hewitt, I., Madhu, N.T., *et al.* (2006) Dysprosium Triangles Showing Single-Molecule Magnet Behavior of Thermally Excited Spin States. *Angewandte Chemie*, **118**, 1761-1765. <https://doi.org/10.1002/ange.200503564>
- [56] 任旻, 郑丽敏. 稀土单分子磁体[J]. 化学学报, 2015, 73(11): 1091-1113.
- [57] Cremades, E., Pemmaraju, C.D., Sanvito, S., *et al.* (2013) Spin-Polarized Transport through Single-Molecule Magnet Mn₆ Complexes. *Nanoscale*, **5**, 4751-4757. <https://doi.org/10.1039/c3nr00054k>
- [58] Osa, S., Kido, T., Matsumoto, N., *et al.* (2004) A Tetranuclear 3d-4f Single Molecule Magnet: [Cu^{II}LTb^{III}(hfac)₂]₂. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 420-421. <https://doi.org/10.1021/ja037365e>
- [59] He, F., Tong, M.L. and Chen, X.M. (2005) Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Heteronuclear Cu(II)-Ln(III) (Ln = La, Gd, or Tb) Complexes. *Inorganic Chemistry*, **44**, 8285-8292. <https://doi.org/10.1021/ic0507159>
- [60] Mori, F., Nyui, T., Ishida, T., *et al.* (2006) Oximate-Bridged Trinuclear Dy-Cu-Dy Complex Behaving as a Single-Molecule Magnet and Its Mechanistic Investigation. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 1440-1441. <https://doi.org/10.1021/ja057183f>
- [61] Feuersenger, J., Prodius, D., Mereacre, V., *et al.* (2011) Structure and Magnetic Properties of Hexanuclear 3d-4f Clusters with {MnLn} (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) Core. *Inorganic Chemistry Communications*, **14**, 1851-1854. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.08.007>
- [62] Papatiantafyllopoulou, C., Abboud, K.A. and Christou, G. (2011) Carboxylate-Free Mn(III)₂Ln(III)₂ (Ln = Lanthanide)

- and Mn(III)₂Y(III)₂ Complexes from the Use of (2-Hydroxymethyl)Pyridine: Analysis of Spin Frustration Effects. *Inorganic Chemistry*, **50**, 8959-8966. <https://doi.org/10.1021/ic2011106>
- [63] Chaudhari, A.K., Joarder, B., Riviere, E., *et al.* (2012) ChemInform Abstract: Nitrate-Bridged “Pseudo-Double-Propeller”-Type Lanthanide(III)-Copper(II) Heterometallic Clusters: Syntheses, Structures, and Magnetic Properties. *Inorganic Chemistry*, **51**, 9159-9161. <https://doi.org/10.1021/ic3012876>