



多吡啶钴(III)配合物与 Zn^{2+} 形成的新型“关-开”荧光探针

张黔玲^{*,1} 刘剑洪^{*,1} 任祥忠¹ 李翠华¹ 张培新¹ 刘建忠² 计亮年²

(¹ 深圳大学师范学院化生系, 深圳 518060)

(² 中山大学教育部基因工程重点实验室, 广州 510275)

关键词: 多吡啶钴配合物; DNA; Zn^{2+} ; 荧光

中图分类号: O614.24¹; O614.81²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0885-05

A Newly Designed off-on Luminescent Probe Formed by Polypyridyl Cobalt(III) Complex and Zn^{2+}

ZHANG Qian-Ling^{*,1} LIU Jian-Hong^{*,1} REN Xiang-Zhong¹ LI Cui-Hua¹

ZHANG Pei-Xin¹ LIU Jian-Zhong² JI Liang-Nian²

(¹Department of Chemistry and Biology, Normal College, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060)

(²Key Laboratory of Gene Engineering of Ministry of Education, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract: The formation of heterobimetallic complex $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ODHIP})\text{Zn}]^{5+}$ by $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ and Zn^{2+} was investigated. The luminescent property of complex was also studied. The results indicated that the nonluminescent monometallic complex $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ could coordinated with Zn^{2+} to form the luminescent heterobimetallic complex $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ODHIP})\text{Zn}]^{5+}$, the emission intensity increased as increasing the amounts of Zn^{2+} . The luminescence became the strongest at the ratio of $C_{\text{Zn}}/C_{\text{Co}}$ of 1. After binding to DNA, $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ must change its binding mode from partial intercalation to intercalation to make the peripheral coordination site on the ODHIP ligand accessible for Zn^{2+} , the coordination occurred from the opposite side of helix with respect to the intercalated $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$, and the luminescent heterobimetallic complex $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ODHIP})\text{Zn}]^{5+}$ was formed. On the other hand, $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ODHIP})\text{Zn}]^{5+}$ bound to DNA by intercalation and situated the region of the intercalated $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ between the base pairs of DNA, while the remained monometallic complex $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ bound to DNA by partial intercalation.

Key words: polypyridyl cobalt complex; DNA; Zn^{2+} ; luminescence

近十几年来, 对小分子过渡金属配合物与大分子 DNA 键合与识别机理的研究一直是国际上生物无机化学领域十分活跃的研究课题^[1-3], 已发展了一系列具有特定功能的配合物, 如 DNA 结构探针和 DNA 荧光探针等。与其他类型的金属配合物

相比, 八面体过渡金属多吡啶配合物具有丰富的光化学和光物理信息, 当这些配合物与 DNA 相互作用时, 由于结构匹配或微环境的差异, 配合物的光谱特征会出现不同程度的改变, 从而达到对 DNA 的检测。传统的 DNA 荧光探针有 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}]^{2+}$ 和

收稿日期: 2005-12-19。收修改稿日期: 2006-03-13。

广东省自然科学基金博士启动基金(No.04300882), 深圳市科技计划资助项目(No.200328)。

*通讯联系人。E-mail: qlzh98@yahoo.com.cn

第一作者: 张黔玲, 女, 33 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 生物无机化学。

[Ru(phen)₂dppz]²⁺(bpy=2,2'-联吡啶, phen=1,10-菲咯啉, dppz=二吡啶[3,2-a:2',3'-c]吩嗪)^[4,5]。这些配合物与 DNA 具有较强的结合能力, 在水溶液中没有荧光, 与 DNA 插入结合后, 由于 DNA 保护插入配合物, 使其免受水分子的淬灭, 因此配合物的荧光显著增强, 增强幅度可达到 10⁴ 倍。但是对于大多数的多吡啶配合物来讲, 由于其自身较强的背景荧光或与 DNA 的结合较弱, 并且结合后配合物的荧光增幅不大, 从而限制了它们作为 DNA 荧光探针的广泛应用。最近, 我们报道了配合物[Ru(bpy)₂tpphz]²⁺(tpphz=四吡啶[32-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]吩嗪)在 Zn²⁺存在下的荧光性质变化^[6]。在配体 tpphz 中, 具有 4 个等同的 N 配位原子, 其中的 2 个 N 配位原子与钌配位形成配合物[Ru(bpy)₂tpphz]²⁺后, 配体 tpphz 外围的另 2 个 N 配位原子仍可能与 Zn²⁺进一步配位形成双核配合物, 并且配合物的荧光减弱, 但配合物的荧光寿命保持不变, 从而给出了一种新型的荧光探针。为了进一步考查其他金属配合物与 Zn²⁺配位后的荧光性质变化情况, 我们把目光放在了钴(III)配合物[Co(bpy)₂ODHIP]³⁺(ODHIP=3,4-二羟基-咪唑并[4,5-f][1,10]邻菲咯啉)上, 配合物的结构如图 1 所示。配合物中的配体 ODHIP 与 tpphz 有着类似的地方, 即在配体 ODHIP 上也具有 4 个配位中心, 其中 2 个 N 配位原子与钴配位形成配合物[Co(bpy)₂ODHIP]³⁺后, 剩余的 2 个-OH 也可能与其他金属离子进一步配位形成双核配合物。因此, 我们分别在与 DNA 结合前后的[Co(bpy)₂ODHIP]³⁺中滴加 Zn²⁺, 使其与配合物配位形成双核体系[Co(bpy)₂ODHIPZn]⁵⁺, 并进一步研究了配位前后配合物的荧光性质变化, 旨在寻找出新型荧光探针。

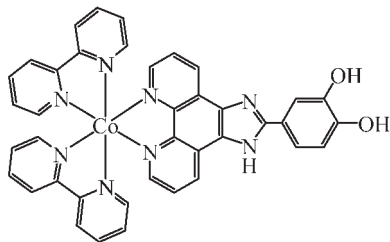


图 1 配合物[Co(bpy)₂ODHIP]³⁺的结构

Fig.1 Structure of [Co(bpy)₂ODHIP]³⁺

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯试剂, 使用前未作进一步

处理。小牛胸腺 DNA 为上海华美生物工程公司产品; Tris(三羟甲基氨基甲烷)为广州化学试剂批发部进口分装产品。配体 ODHIP 及配合物 [Co(bpy)₂ODHIP](ClO₄)₃·2H₂O 参考文献^[7]的方法合成, 通过元素分析、¹H NMR 和质谱方法确定为目标化合物。配合物及小牛胸腺 DNA 均用 5 mmol·L⁻¹ Tris-HCl, 50 mmol·L⁻¹ NaCl(pH=7.2)缓冲液配制。小牛胸腺 DNA 的浓度以 ε₂₆₀=6 600 mol⁻¹·L·cm⁻¹ 来确定。实验过程中所用的水均为二次蒸馏水。

Perkin-Elmer 240 型元素分析仪; Shimadzu MPS-2000 紫外可见光谱仪; Hitachi RF-4500 荧光光谱仪; Varian 500 MHz 核磁共振仪, 配体及配合物测定用 (CD₃)₂SO 作溶剂, TMS 为内标; VG-ZAB-HS 质谱仪。

1.2 实验方法

1.2.1 配合物与 DNA 作用的吸收光谱滴定

配合物的浓度固定为 20 μmol·L⁻¹。向样品池中加入一定体积的配合物溶液, 向参比池中加入同样体积的缓冲液。测定时, 每次往参比池和样品池中滴加相同体积的小牛胸腺 DNA 溶液, 使 DNA 与配合物的浓度比值逐渐增加, 直至饱和, 配合物的吸收光谱不再变化。

1.2.2 配合物与 Zn²⁺作用的吸收光谱滴定

配合物的浓度固定为 20 μmol·L⁻¹。向样品池中加入一定体积的配合物溶液或与 DNA 作用的配合物溶液, 向参比池中加入同样体积的缓冲液。测定时, 每次往参比池和样品池中滴加相同体积的 ZnCl₂ 溶液, 使 Zn²⁺与配合物的浓度比值逐渐增加, 直至饱和, 配合物的吸收光谱不再变化。

1.2.3 配合物与 DNA 作用的荧光光谱滴定

在样品池中加入一定体积的配合物溶液, 配合物的浓度固定为 20 μmol·L⁻¹。每次往样品池中滴加一定浓度的小牛胸腺 DNA 溶液, 使 DNA 与配合物的浓度比值不断增加, 直至饱和。用 320 nm 波长的光进行激发, 测定配合物的发射光谱。

1.2.4 配合物与 Zn²⁺作用的荧光光谱滴定

在样品池中加入一定体积的配合物溶液或与 DNA 作用的配合物溶液, 配合物的浓度固定为 20 μmol·L⁻¹。每次往样品池中滴加一定浓度的 ZnCl₂ 溶液, 使 Zn²⁺与配合物的浓度比值不断增加, 直至饱和。用 320 nm 波长的光进行激发, 测定配合物的发射光谱。

2 结果与讨论

钴(III)配合物通常在紫外区有一定的电子吸收。在没有 DNA 存在下,向配合物溶液中滴加 Zn^{2+} 后配合物的吸收光谱如图 2 所示。从图中可以看出,配合物 $[Co(bpy)_2ODHIP]^{3+}$ 在 Tris-HCl 缓冲液中的吸收光谱在 305 nm 和 221 nm 左右出现了 2 个较强的吸收峰,归属于配体间 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的 IL 峰。向配合物溶液中滴加 Zn^{2+} 后,随着 Zn^{2+} 浓度的增加,配合物的吸收光谱发生了一定的变化,其在 221 nm 处的吸收峰强度下降,而在 305 nm 处的吸收峰强度增强,并且配合物在 305 nm 处的吸收峰波长有着轻微的红移现象。表明配合物可以与滴加的 Zn^{2+} 发生配位,形成双核配合物。这是由于配体 ODHIP 上具有 4 个配位中心,其中 2 个 N 配位原子与钴配位形成配合物 $[Co(bpy)_2ODHIP]^{3+}$ 后,剩余的 2 个 -OH 也可能与其他金属离子进一步配位形成双核配合物。配合物与 Zn^{2+} 的配位就是由 ODHIP 配体上的 2 个 -OH 与 Zn^{2+} 通过配位键结合而发生的。形成的双核配合物经元素分析确定为 $[Co(bpy)_2(ODHIP)Zn](ClO_4)_5 \cdot 4H_2O$ 。配合物的元素分析数据如表 1 所示。

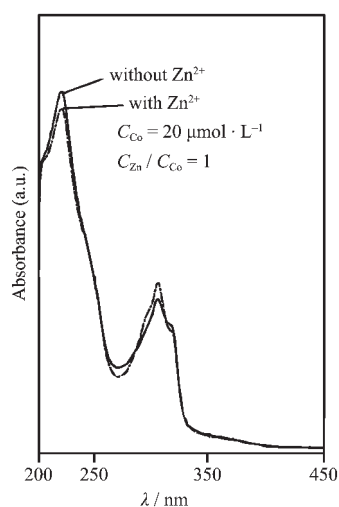


图 2 $[Co(bpy)_2ODHIP]^{3+}$ 与 Zn^{2+} 作用的吸收光谱
Fig.2 Absorption spectra of $[Co(bpy)_2ODHIP]^{3+}$ with Zn^{2+}

当配合物与 DNA 结合后,其电子结构会受到

DNA 的扰动,导致其配体所处的环境发生改变,配合物与 DNA 的结合强弱可通过光谱变化的幅度反映出来。一般来讲,当小分子配合物以插入模式与 DNA 作用时,其吸收光谱会出现一定的减色效应和峰红移现象。这是因为插入配体与 DNA 的碱基对发生 π 电子堆积后,使其 π^* 空轨道与碱基的 π 电子轨道发生耦合,能级下降,从而导致 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能减小,产生减色效应。减色效应与配合物的插入程度有关。减色效应越明显,吸收峰红移越大,表明插入程度越强。图 3 给出了配合物与 DNA 作用及进一步与 Zn^{2+} 配位后的吸收光谱变化。从图中可见,配合物与 DNA 作用后,其在 221 nm 处的吸收峰出现了明显的减色效应,并伴有轻微的红移,表明配合物与 DNA 之间存在着一定的插入作用,但配合物与 DNA 的作用相对较弱^[7]。这是由于当配合物与 DNA 插入结合时,配体 ODHIP 上 3 和 4 位上的羟基会产生一定的位阻,从而使配合物不能完全插入到 DNA 的碱基对中,只能部分插入,配合物与 DNA 的结合减弱。进一步向溶液中滴加 Zn^{2+} 后,配合物在 221 nm 处的吸收峰的减色效应依然存在,同时还伴有一定的红移。表明配合物与 DNA 作用后,仍可以与 Zn^{2+} 进一步配位形成双核体系 $[Co(bpy)_2(ODHIP)Zn]^{5+}$,同时形成的双核配合物也能以插入模式与 DNA 作用。为了定量比较配合物与 Zn^{2+} 配位形成双核配合物后与 DNA 的结合能力,我们根据下列方程式计算了配合物与 DNA 的结合常数^[8]:

$$C_{DNA} / (\varepsilon_a - \varepsilon_f) = C_{DNA} / (\varepsilon_b - \varepsilon_f) + 1/K_b(\varepsilon_b - \varepsilon_f)$$

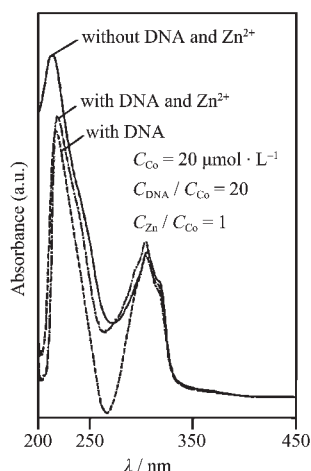
式中 C_{DNA} 表示 DNA 的浓度, ε_a , ε_f 和 ε_b 分别代表 A_{obsd}/C_{Co} 、自由配合物的摩尔吸光系数和完全结合后的配合物的摩尔吸光系数。经测定,双核配合物 $[Co(bpy)_2(ODHIP)Zn]^{5+}$ 与 DNA 的结合常数为 $9.4 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$,比单核配合物 $[Co(bpy)_2ODHIP]^{3+}$ 与 DNA 的结合常数 $7.9 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 大,说明形成的双核配合物与 DNA 仍以插入结合模式作用。同时,由于配体 ODHIP 上的 2 个 -OH 与 Zn^{2+} 配位后,增加了配体的平面性,从而使配合物与 DNA 的作用增强,配合物与 DNA 的结合常数增大。

表 1 配合物的元素分析数据

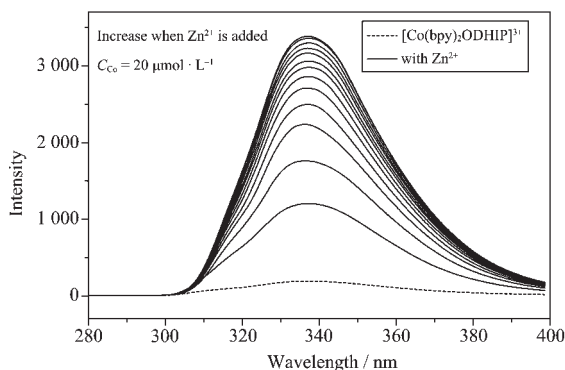
Table 1 Elementary analysis data of complexes

Complex	C	H	N
$[Co(bpy)_2ODHIP](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	45.32(45.29) ^a	2.98(3.10)	11.13(10.84)
$[Co(bpy)_2(ODHIP)Zn](ClO_4)_5 \cdot 4H_2O$	40.19(40.05)	3.26(3.08)	9.51(9.58)

^a Represents the calculate data.

图 3 $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ 与 DNA 及 Zn^{2+} 作用的吸收光谱Fig.3 Absorption spectra of $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ in the absence and presence of DNA and Zn^{2+}

向配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ 中逐渐滴加 Zn^{2+} 后, 配合物的荧光光谱变化如图 4 所示。在 Tris 缓冲液中, 配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ 所发的荧光较弱。向配合物溶液中逐渐滴加 Zn^{2+} , 配合物的荧光逐渐增强, 当 $C_{\text{Zn}}/C_{\text{Co}}=1/4$ 时, 体系的荧光增强了 20 多倍, 随着 Zn^{2+} 的不断加入, 配合物的荧光逐渐增加。当 $C_{\text{Zn}}/C_{\text{Co}}=1$ 时, 配合物的荧光达到最强。这是由于 ODHIP 配体上有 2 个未配位的相互处于邻位的 -OH, 可以与金属离子进一步配位。当向溶液中滴加 Zn^{2+} 后, Zn^{2+} 能够与 $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ 中的配体 ODHIP 上的 2 个 -OH 配位生成具有强荧光的双核配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ODHIP})\text{Zn}]^{5+}$, 从而使体系荧光逐渐增强。当 $C_{\text{Zn}}/C_{\text{Co}}=1$ 时, 单核配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ 几乎全部与 Zn^{2+} 配位形成强荧光的双核配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ODHIP})\text{Zn}]^{5+}$, 此时体系的荧光达到最强。这些现象与我们之前所报道的 Zn^{2+} 对 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tpphz}]^{2+}$ 的淬灭

图 4 $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ 与 Zn^{2+} 作用的荧光光谱Fig.4 Emission spectra of $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ in the presence of increasing amounts of Zn^{2+}

不同^[6]。 Zn^{2+} 对 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tpphz}]^{2+}$ 的荧光淬灭属于静态淬灭, 原来发光的单核配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tpphz}]^{2+}$ 与 Zn^{2+} 配位形成不发光的双核体系 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{tpphz})\text{Zn}]^{4+}$, 导致配合物的荧光强度逐渐减弱直至消失。

当配合物与 DNA 结合后, 仍可以与 Zn^{2+} 配位形成双核配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ODHIP})\text{Zn}]^{5+}$ 。图 5 给出了配合物与 DNA 结合后与 Zn^{2+} 配位的荧光变化。从图中可见, 在 Tris 缓冲液中, 配合物所发的荧光很弱, 与 DNA 结合后, 配合物的荧光强度变化幅度很小, 表明配合物与 DNA 的作用相对较弱, 配合物受 DNA 保护程度不大。向溶液中逐渐加入 Zn^{2+} 后, 随着 Zn^{2+} 浓度增加, 配合物的荧光逐渐增强直至最大。表明配合物与 DNA 作用后, 仍可以与 Zn^{2+} 进一步配位形成强荧光的双核配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ODHIP})\text{Zn}]^{5+}$ 。与未和 DNA 作用的体系相比, 两种体系中的结果中有一些不同之处, 即当 2 个体系达到饱和时, 未和 DNA 作用的体系的荧光增强幅度要比与 DNA 作用的体系的荧光增强幅度大。同时, 当体系荧光强度达到最强时的 Zn^{2+} 的饱和浓度也有很大差别, 其中与 DNA 作用的体系中 Zn^{2+} 的饱和浓度差不多是未和 DNA 作用的体系的 2 倍。这可能是由于当配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ 与 DNA 以部分插入模式作用时, 配体 ODHIP 上的 2 个 -OH 处于 DNA 的碱基内部使 Zn^{2+} 无法与之进一步配位, 由于 Zn^{2+} 只能从与配合物和 DNA 结合相反的方向与 ODHIP 进一步配位, 这就使得 ODHIP 需通过插入结合方式与 DNA 作用, 使 ODHIP 上的 2 个 -OH 伸出 DNA 碱基对之外才能与 Zn^{2+} 离子进一步配位形成双核配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ODHIP})\text{Zn}]^{5+}$ 。与未和 DNA 作用的体系相比, 该体系中由于配合物与 DNA 以部分插入模式作用, 配体 ODHIP 上的 2 个 -OH 隐藏在 DNA 的碱基内部, 使其与 Zn^{2+} 的配位不如没有 DNA 的体系有效, 因此需增加 Zn^{2+} 的浓度。另一方面, 只有当 $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ 与 DNA 的作用由部分插入改为完全插入结合时, 才能使配体 ODHIP 上的 2 个 -OH 伸出 DNA 碱基对之外与 Zn^{2+} 离子进一步配位形成双核配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ODHIP})\text{Zn}]^{5+}$ 。形成的双核配合物与 DNA 以插入模式作用, 并且能够占据部分插入 DNA 碱基对的单核配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ 所占据的位置, 这样使整个配合物看起来好似一个螺丝帽结构^[9], 其中 Zn^{2+} 充当螺帽, $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ 则充当螺栓。而剩余的没有与 Zn^{2+} 配位的单核配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ 仍保持以部分插入模式与 DNA 作用,

这样相对生成的强荧光的双核配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ODHIP})\text{Zn}]^{5+}$ 数量减少,当体系达到平衡时的荧光增强幅度比未和 DNA 作用的体系的荧光增强幅度要小。

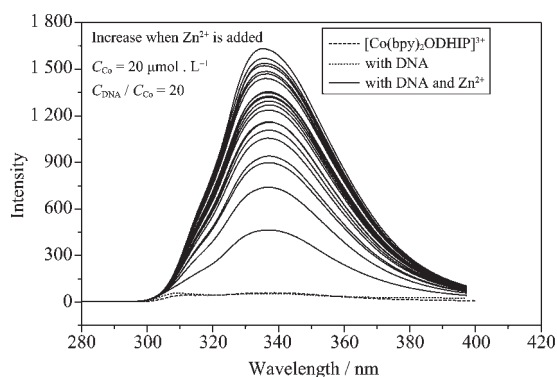


图 5 $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ 与 DNA 及 Zn^{2+} 作用的荧光光谱

Fig.5 Emission spectra of $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ in the presence of DNA and increasing amounts of Zn^{2+}

3 结 论

配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ 中 ODHIP 配体上的 2 个邻位的 -OH, 可以与 Zn^{2+} 配位形成双核配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ODHIP})\text{Zn}]^{5+}$ 。在 Tris 缓冲液中,单核配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ 所发的荧光较弱,而与 Zn^{2+} 配位形成的双核配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ODHIP})\text{Zn}]^{5+}$ 则具有强的荧光。当 $C_{\text{Zn}}/C_{\text{Co}}=1$ 时,配合物的荧光达到最强。与

DNA 作用后, $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ 仍可以与 Zn^{2+} 配位形成双核配合物,配合物的荧光增强。形成的双核配合物与 DNA 以插入模式作用,并且能够占据部分插入 DNA 碱基对的单核配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ 所占据的位置。剩余的单核配合物 $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{ODHIP}]^{3+}$ 仍保持以部分插入模式与 DNA 作用。

参考文献:

- [1] Liu J, Mei, W J, Lin L J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, **357** (1):285~289
- [2] ZHANG Qian-Ling(张黔玲), LIU Jian-Hong(刘剑洪), ZHANG Pei-Xin(张培新), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(3):344~348
- [3] Liu Y, Chouai A, Degtyareva N N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(31):10796~10797
- [4] Stemp E D A, Arkin M R, Barton J K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**:2921~2925
- [5] Holmlin R E, Stemp E D, Barton J K. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**: 29~33
- [6] ZHANG Qian-Ling(张黔玲), LIU Jian-Hong(刘剑洪), XU Hong(徐 宏), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(6):660~664
- [7] Zhang Q L, Liu J H, Ren X Z, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2003**, **95**(2~3):194~198
- [8] Wolfe A, Shimer G H, Meehan T. *Biochemistry*, **1987**, **26**: 6392~6398
- [9] Tysoe S A, Kopelman R, Schelzig D. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**: 5196~5198