

1-乙基-6-氟-1,4-二氢-4-氧代-7-(1-哌嗪基)-3-喹啉羧酸-铜(II)-多吡啶配合物的合成、表征及与 DNA 作用

张军军 乐学义*

(华南农业大学应用化学系, 广州 510642)

摘要: 合成了 4 个新的诺氟沙星 (NFA)-铜(II)-多吡啶配合物: $[\text{Cu}(\text{NFA})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{NFA})(\text{tatp})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (**2**), $[\text{Cu}(\text{NFA})(\text{dppz})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) 和 $[\text{Cu}(\text{NFA})(\text{n-phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**) [NFA=1-乙基-6-氟-1,4-二氢-4-氧代-7-(1-哌嗪基)-3-喹啉羧酸, phen=1,10-邻菲咯啉, tatp=1,4,8,9-四氮三联苯, dppz=二吡啶并[3,2-a;2',3'-c]吩嗪, n-phen=5-硝基-1,10-邻菲咯啉]。用元素分析、摩尔电导率、红外光谱及紫外可见光谱对配合物进行了表征,推测了配合物的可能结构。应用紫外光谱、荧光光谱及粘度测定方法研究了配合物与 CT-DNA 的作用,发现这些配合物均以插入方式与 CT-DNA 作用。采用打孔法研究了配合物的抗菌活性,结果表明配合物对耻垢分枝杆菌(*M. smegmatis*)有良好的抑制作用。

关键词: 铜(II)配合物; 诺氟沙星; 多吡啶; DNA; 抗菌活性

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)02-0175-06

Four Copper(II) Complexes with 1-Ethyl-6-fluoro-1,4-dihydro-4-oxo-7-(1-piperazinyl)-quinoline-3-carboxylic Acid and Polypyridyl: Synthesis, Characterization and Interaction with DNA

ZHANG Jun-Jun LE Xue-Yi*

(Department of Applied Chemistry, South China Agricultural University, Guangzhou 510642)

Abstract: Four new complexes: $[\text{Cu}(\text{NFA})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{NFA})(\text{tatp})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (**2**), $[\text{Cu}(\text{NFA})(\text{dppz})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) and $[\text{Cu}(\text{NFA})(\text{n-phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**) (NFA=1-Ethyl-6-fluoro-1,4-dihydro-4-oxo-7-(1-piperazinyl)-quinoline-3-carboxylic acid (Norfloxacin), phen=1,10-phenanthroline, tatp=1,4,8,9-tetraazatriphenylene, dppz=dipyrido [3,2-a; 2',3'-c]phenazine, and n-phen=5-nitro-1,10-phenanthroline), were synthesized and characterized by elemental analysis, molar conductivity, IR and UV-Vis spectroscopies. The interaction between the complexes and CT-DNA was also studied by electronic absorption spectroscopy, ethidium bromide (EB) fluorescence spectroscopy, and viscosity measurements. In addition, the complexes were assayed against *M. smegmatis* by punch method.

Key words: copper(II) complexes; Norfloxacin; polypyridyl; DNA; antibacterial activities

0 引言

过渡金属元素(铜、钴、钌等)与邻菲咯啉等多吡啶配体形成的配合物能够与核酸作用,有望成为核

酸二级结构探针、高效低毒药物以及对 DNA 或 RNA 具有切割活性的化学核酸酶等^[1-5]。而氟喹诺酮是当前非常流行的重要的一类抗菌药物,主要通过抑制细菌中的两种基本的酶, DNA 旋转酶和拓扑异

收稿日期: 2007-08-13。收修改稿日期: 2007-11-21。

广东省自然科学基金重点项目(No.04105986)资助。

*通讯联系人。E-mail: lexu@scau.edu.cn

第一作者: 张军军, 男, 29 岁, 硕士研究生; 研究方向: 应用生物无机化学。

构酶 II 以达到杀菌效果^[6]。研究发现在生物体内许多金属离子可与氟喹诺酮分子中的 3 位羧基及 4 位酮基配位形成配合物,对氟喹诺酮在体内的活性有重要影响,因此研究氟喹诺酮-金属离子-多吡啶配合物的合成、结构及其与 DNA 的作用等具有重要意义^[7,8]。本文选择了 1 种具有代表性的氟喹诺酮类药物诺氟沙星 (NFA)[1-乙基-6-氟-1,4-二氢-4-氧代-7-(1-哌嗪基)-3-喹啉羧酸](图 1),合成和表征了 4 个新的三元混配配合物:[Cu(NFA)(phen)(H₂O)](ClO₄)₂ (**1**), [Cu(NFA)(tatz)(H₂O)] (ClO₄)₂ (**2**), [Cu(NFA)(dppz)(H₂O)](ClO₄)₂·H₂O (**3**)和[Cu(NFA)(n-phen)(H₂O)](ClO₄)₂ (**4**) [phen=1,10-邻菲咯啉,tatz=1,4,8,9-四氮三联苯,dppz=二吡啶并[3,2-a;2',3'-c]吩嗪,n-phen=5-硝基-1,10-邻菲咯啉]。应用紫外光谱、荧光光谱及粘度测定方法研究了配合物与 DNA 之间的相互作用,并采用打孔法研究了配合物的抗菌活性。

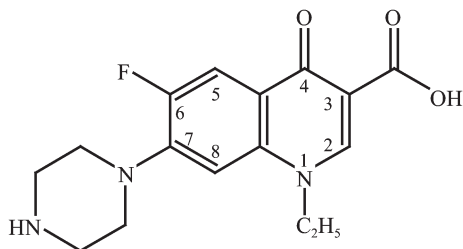


图 1 诺氟沙星结构式

Fig.1 Structure of NFA

表 1 配合物元素分析结果

Table 1 Results of elemental analysis of the complexes

Complex	C / %	H / %	N / %	Cu / %
	Found (Calculated)	Found (Calculated)	Found (Calculated)	Found (Calculated)
1	43.36(43.12)	3.66(3.62)	9.07(8.99)	8.14(8.15)
2	44.53(44.68)	3.70(3.75)	11.38(11.40)	7.39(7.39)
3	45.02(45.10)	3.95(3.89)	10.73(10.52)	6.84(6.88)
4	40.14(39.89)	3.52(3.46)	10.04 (9.97)	7.58(7.54)

1.3 配合物与 DNA 作用的紫外光谱

往空白池和样品池中分别加入 3 mL 的 Tris 缓冲溶液和 1.67×10^{-5} mmol·L⁻¹ 的配合物溶液,在 210~400 nm 范围内扫描。每次往空白池和样品池中加相同体积的小牛胸腺 DNA 溶液,使 DNA 与配合物的浓度比值不断增加。

1.4 配合物与 DNA 作用的荧光光谱

以 525 nm 为激发波长,240 nm·min⁻¹ 的扫描速度记录含不同浓度的配合物/DNA/溴化乙锭(EB)体系在 550~650 nm 波长区间的荧光强度变化。系列试样中 EB 的浓度为 $4.8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,DNA 的浓度为

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

小牛胸腺 DNA(CT-DNA),1,10-邻菲咯啉为市售生化试剂(上海伯奥公司);按文献方法制备 tatz^[9],dppz^[9]及 n-phen^[10];其余试剂均为市售分析纯试剂,用前未做进一步处理,整个实验过程均使用二次蒸馏水。研究配合物与 DNA 相互作用时,底液为 10 mmol·L⁻¹ Tris+50 mmol·L⁻¹ NaCl 缓冲溶液(pH=7.2),小牛胸腺 DNA 浓度按文献^[11]方法确定。

Elementar240C 型元素分析仪,Nicolet 170SX 型红外分光光度计(KBr 压片),Shimadzu UV-260 型紫外-可见光谱仪,DDS-12A 型电导率仪(上海宇隆仪器有限公司),乌式粘度计。

1.2 配合物的合成

配合物 **1** 的合成:取 0.5 mmol NFA 加热溶解于 10 mL 二次蒸馏水,0.5 mmol phen 溶解于 10 mL 乙醇,并将两种溶液混合;将 0.5 mmol Cu(ClO₄)₂ 溶解于 10 mL 的乙醇中,然后转入上述混合液,用稀 NaOH 调节溶液 pH 值大约为 7,搅拌产生绿色沉淀,常压过滤。固态物用 60%(V/V)甲醇-水混合溶剂重结晶,过滤,用乙醇洗涤,空气中干燥,产物保存于干燥器中。配合物 **2**、**3**、**4** 合成方法与配合物 **1** 相似,元素分析结果见表 1。

$5.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.5 DNA 粘度测定实验

温度恒定在(23±0.1)℃,小牛胸腺 DNA 浓度固定为 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,依次增大配合物浓度。相对粘度按公式 $\eta = (t - t_0)/t_0$ [t_0 为缓冲溶液流经毛细管所需时间, t 为 DNA 溶液(含浓度不等的配合物)流经毛细管所需的时间]计算。以 $(\eta/\eta_0)^{1/3}$ 对 $C_{\text{Complex}}/C_{\text{DNA}}$ 作图(η_0 为未加配合物时 DNA 溶液的相对粘度)。

1.6 抗菌活性测定

采用打孔法测试配合物抗菌活性,所用菌株为耻垢分枝杆菌(*M. smegmatis*)。将配制好的 EH 琼脂

溶液灭菌,冷却到 45 ℃后加入 100 μL 耻垢分枝杆菌,振荡片刻,倒入培养皿中自然凝固,然后用打孔器打 5 个孔,分别加入配体和配合物,37 ℃下培养 24 h。

2 结果与分析

2.1 配合物的摩尔电导率

配合物 **1**、**2**、**3** 和 **4** 在 DMF 溶液中的摩尔电导率分别为 181.8、156.6、138.2 和 132.1 $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$,由此推测配合物均为 1:2 型电解质^[12]。

2.2 配合物的电子吸收光谱

测定了配合物水溶液的电子吸收光谱。结果列于表 2。

配合物在紫外区具有较强的吸收峰,归属于配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。与配体相比,最大吸收峰的位置未发生改变,但强度有所减弱,这归因于多吡啶

表 2 配合物的紫外可见光谱数据

Table 2 UV-Vis data of the complexes

Complex	$\pi \rightarrow \pi^*$		$d \rightarrow d$
	$\lambda / \text{nm} (\varepsilon / (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}))$		$\lambda / \text{nm} (\varepsilon / ((\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}))$
1	274(23 400)		646(71)
2	258(8 900)	278(9 640)	650(75)
3	280(16 500)		650(72)
4	280(35 600)	318(11 400)	638(66)

芳环上的氮原子配位后引起吡啶环上电子云密度降低。与配体相比,配合物在可见区 638~650 nm 范围内均出现了 1 个弱而宽的吸收峰,归属于中心 Cu(II)离子的 $d \rightarrow d$ 跃迁,由此初步推测配合物分子具有一变形四方锥配位结构^[13]。

2.3 红外光谱

测定了配合物在 4 000~400 cm^{-1} 范围内(KBr 压片)的红外光谱。结果见表 3。

表 3 诺氟沙星和配合物的部分红外光谱数据

Table 3 Selected IR data (ν / cm^{-1}) of Norfloxacin and the complexes

Compound	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-OH}}$	δ_{OH}	$\nu_{\text{-COO}^-}^{\text{s}}$	$\nu_{\text{-COO}^-}^{\text{as}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	ν_{NH}	$\nu_{\text{-NH}_2^+}$	$\nu_{\text{C=N}}$
NFA	1 725	1 436	1 227	—	—	1 690	3 350	—	—
1	—	—	—	1 427	1 630	1 630	—	3 061	1 591
2	—	—	—	1 411	1 625	1 625	—	3 055	1 583
3	—	—	—	1 419	1 630	1 630	—	2 924	1 564
4	—	—	—	1 421	1 633	1 633	—	3 178	1 584

同游离态的 NFA 相比,配合物中配体 NFA 的 -COOH 的 3 个特征吸收峰:1 725 cm^{-1} (vs $\nu_{\text{C=O}}$)、1 436 cm^{-1} (M, $\nu_{\text{C-OH}}$)和 1 227 cm^{-1} (W, δ_{OH})均消失,而在 1 630 cm^{-1} (vs)和 1 400 cm^{-1} (s)附近出现了 2 个强的吸收峰(其差值>200 cm^{-1}),表明 NFA 配体-COOH 基团是通过阴离子-COO⁻以单齿形式与铜离子配位^[14]。NFA 的 4 号位酮基伸缩峰向低波数 1 630 cm^{-1} 处移动,表明该酮基与铜(II)离子配位^[15]。NFA 配体在 3 350 cm^{-1} 处的 ν_{NH} 在配合物中消失,而配合物在 290~320 cm^{-1} 范围内出现 $\nu_{\text{-NH}_2^+}$ 吸收峰表明诺氟沙星是以内盐的形式参与配位^[8](图 2)。

配合物 **1**、**2**、**3** 和 **4** 分别在 1 591、1 583、1 564 和 1 584 cm^{-1} 处出现一吸收峰,归属于多吡啶配体中 C=N 基团的伸缩振动,表明多吡啶配体参与了配位。所有配合物在 3 440 cm^{-1} 附近出现强而宽的 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰,表明配合物中均有水分子存在^[16]。同时 4 个配合物在 550 cm^{-1} 处出现配位水分子的面内摇摆振动峰,表明水分子参与配位^[17]。

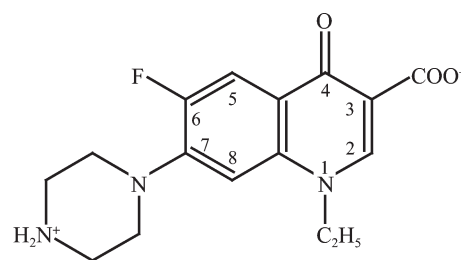


图 2 诺氟沙星的两性离子结构

Fig.2 Zwitterionic structure of NFA (pH $\approx$ 7)

综合上述配合物的元素分析、摩尔电导率、红外光谱和紫外可见光谱测定结果,并参照相关配合物的研究结果^[8],可推测出配合物可能的分子式和结构。配合物 **1**: $[\text{Cu}(\text{NFA})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$;配合物 **2**: $[\text{Cu}(\text{NFA})(\text{tntp})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$;配合物 **3**: $[\text{Cu}(\text{NFA})(\text{dppz})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;配合物 **4**: $[\text{Cu}(\text{NFA})(n\text{-phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ 。在这些配合物分子中,中心 Cu(II)与 1 个 NFA(羰基 O,羧基 O)、多吡啶配体(N,N)及 H₂O(O)配位形成变形四方锥构型。

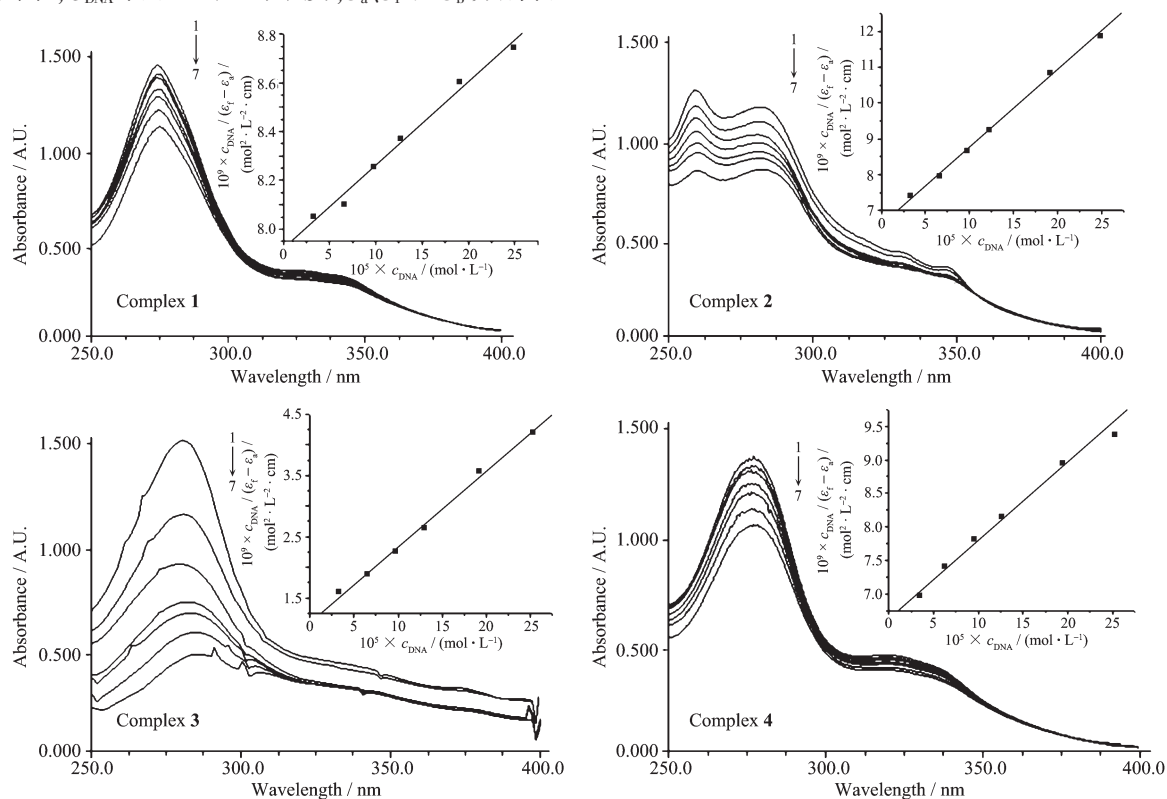
2.4 配合物和 CT-DNA 作用的紫外光谱

配合物与 CT-DNA 作用的紫外光谱如图 3 所示。结果表明,随着 DNA 浓度增加,4 种配合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁在 210~400 nm 波长范围内都发生了一定程度的减色效应,这可能归因于配体插入到 DNA 碱基之间,配体的空 π 轨道与 DNA 碱基填有电子的 π 轨道发生偶合,使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁几率减小而产生减色效应。通过 DNA 对配合物的电子光谱滴定实验,能够根据以下方程式求得配合物与 DNA 的结合常数 K_b ^[18]:

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

其中, C_{DNA} 表示 DNA 的浓度, ε_a 、 ε_f 和 ε_b 分别表

示 $A_{\text{abs}}/C_{\text{Cu}}$ 、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 (选取配合物最大吸收波长处的吸光值)。以 $C_{\text{DNA}}/(\varepsilon_f - \varepsilon_a)$ 对 C_{DNA} 作图,斜率与截距的比值即为配合物与 DNA 的结合常数 K_b 。配合物 1、2、3 和 4 的 K_b 值分别为: 5.26×10^3 , 5.57×10^3 , 1.82×10^4 和 $4.47 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 即大小次序为: 配合物 3 > 2 > 1 > 4, 与多吡啶配体 (除了配体 n-phen) 芳环大小一致, 表明插入配体主要为多吡啶芳环。由于配合物 4 中 phen 芳环上取代基-NO₂ 对上述插入作用会产生位阻作用, 故其结合常数比配合物 1 小。



Arrows show the absorbance changing upon the increase in DNA concentration; C_{complex} ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$): 1.67×10^{-5} , C_{DNA} ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): (1) 0, (2) 3.31×10^{-5} , (3) 6.58×10^{-5} , (4) 9.80×10^{-5} , (5) 13.0×10^{-5} , (6) 19.2×10^{-5} , (7) 25.3×10^{-5}

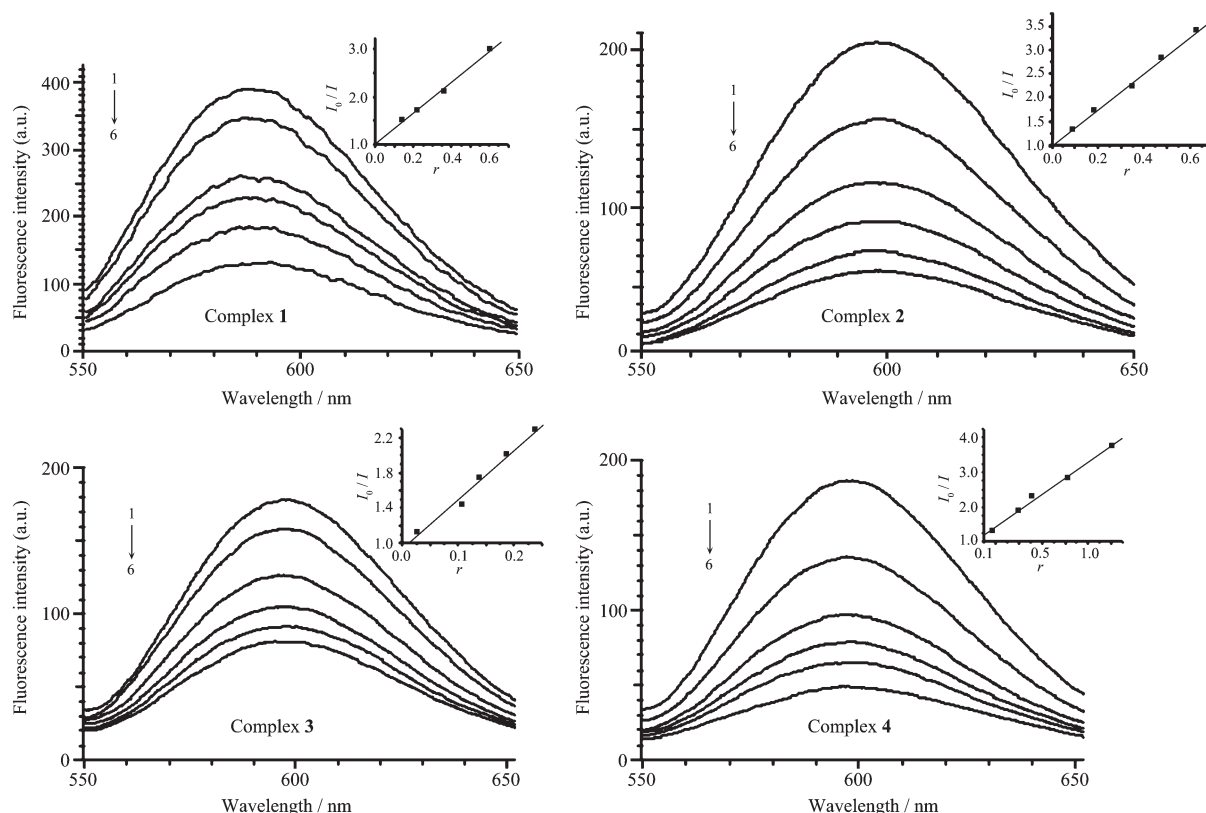
图 3 配合物在不同 DNA 浓度下的紫外光谱图

Fig.3 Absorption spectra of the complexes upon addition of DNA

2.5 配合物与 CT-DNA 作用的溴化乙锭(EB)荧光光谱

EB 是一种荧光染料,但其本身的荧光很弱。在溶液中,EB 能平行地插入到双螺旋 DNA 结构的碱基之间而产生较强的荧光。然而,当 EB 被其它能插入到 DNA 双螺旋结构中的分子挤出来时,体系荧光显著降低,因此可通过测定配合物对 EB-DNA 体系荧光光谱的影响研究配合物与 DNA 的作用。图 4

表明,当加入配合物时,EB-DNA 体系的荧光强度下降,表明配合物与 DNA 发生了插入作用。我们可使用经典的 Stern-Volmer 方程^[19]: $I_0/I = 1 + K_{\text{sq}}r$ 求得配合物取代 EB 与 DNA 作用的荧光淬灭常数 K_{sq} (其中, I_0 和 I 分别表示不存在和存在配合物时 EB-DNA 体系的荧光强度, r 表示配合物与 DNA 的浓度比)。以 I_0/I 对 r 作图 (图 4 中小图) 获得一条直线,直线的斜率即 K_{sq} 值。 K_{sq} 值越大,表明配合物与 DNA 的作用



Arrows show the absorbance changing upon the increase in complex concentration; plots of I_0/I vs r for the titration of DNA with the complexes; $C_{\text{complex 1}} (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: (1) 0, (2) 0.19, (3) 0.79, (4) 1.09, (5) 1.69, (6) 3.04; $C_{\text{complex 2}} (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: (1) 0, (2) 0.41, (3) 0.875, (4) 1.70, (5) 2.40, (6) 3.15; $C_{\text{complex 3}} (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: (1) 0, (2) 0.115, (3) 0.50, (4) 0.65, (5) 0.875, (6) 1.15; $C_{\text{complex 4}} (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: (1) 0, (2) 0.80, (3) 2.00, (4) 2.62, (5) 4.10, (6) 6.05

图 4 配合物对 EB-DNA 复合物荧光光谱的影响

Fig.4 Effects of the complexes on the fluorescence spectra of EB-DNA system

愈强。配合物 **1,2,3** 和 **4** 的 K_{sq} 值分别为 3.28, 3.80, 5.38 和 2.33, 表明配合物与 DNA 之间有很强的插入作用^[20], 并且作用大小次序为: 配合物 **3** > **2** > **1** > **4**, 与紫外分析结果一致。

2.6 配合物与 DNA 作用的粘度分析

在缺乏晶体数据的情况下, 粘度测定被认为是确定配合物与 DNA 键合模式的最有效的方法^[20]。当配合物以静电、沟面结合等非插入方式与 DNA 作用时, DNA 溶液的粘度无明显变化; 而当配合物通

过经典插入方式与 DNA 作用时, DNA 相邻碱基对的距离变大以容纳插入配体, 导致 DNA 双螺旋伸长, DNA 溶液的粘度增加; 当配合物以部分插入方式与 DNA 作用时, 则可能使 DNA 双螺旋发生扭曲, 使 DNA 溶液粘度减小^[21]。

图 5 表明, 随着配合物浓度增加, DNA 的相对粘度增大, 由此可以判断配合物均以经典插入方式与 DNA 作用。并且由图中粘度对浓度的变化推测配合物与 DNA 相互作用大小次序为: 配合物 **3** > **2** >

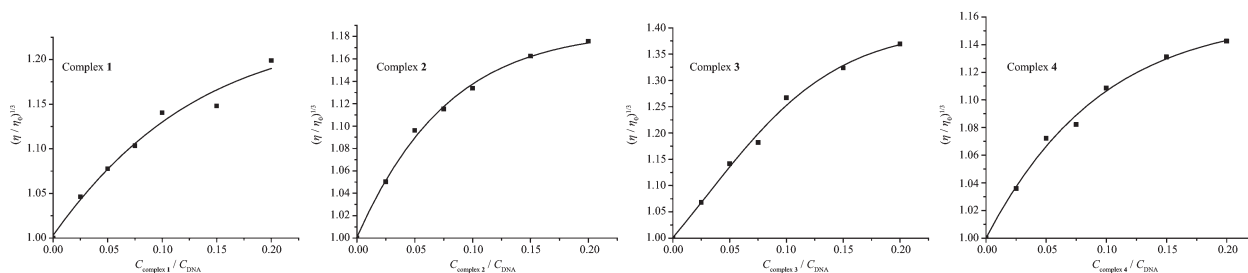


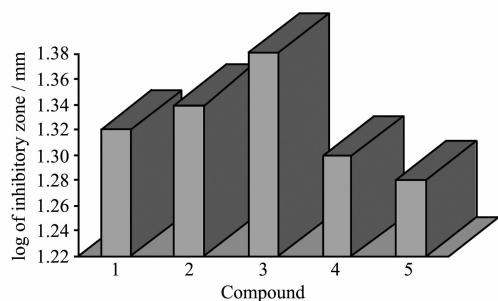
图 5 DNA 相对粘度随配合物加入量的变化

Fig.5 Effect of increasing amounts of the complexes on the relative viscosity of DNA

1>4, 与上述紫外光谱及荧光光谱分析结果一致。

2.7 抗菌实验

耻垢分枝杆菌(*M. smegmatis*)对人类具有多种感染作用,如可引起导管相关性败血症、起搏器部位感染、骨髓炎、心脏手术后伤口感染、整形和美容手术后感染等^[2],因此研究药物对耻垢分枝杆菌抑制活性有重要意义。本工作初步研究了药物配体 NFA 及配合物对耻垢分枝杆菌的抑制活性(图 6)。结果表明:虽然药物配体和配合物对耻垢分枝杆菌均具有抑制作用,但配合物的活性更强。因此,通过设计、合成以药物分子为配体的配合物药物可为研究开发新型高效抗菌药物、拓展氟喹诺酮类药物的应用开辟一条新的途径。另外,图 6 表明:配合物抗菌活性大小次序为:3>2>1>4, 与配合物和 DNA 作用大小一致,由此初步推测配合物在抑制耻垢分枝杆菌时,是通过配合物配体对细菌 DNA 的插入作用而抑制细菌的生长。



1: Complex 1; 2: Complex 2; 3: Complex 3; 4: Complex 4; 5: Norfloxacin

图 6 配合物及 NFA 对耻垢分枝杆菌的抑制作用

Fig.6 Antibacterial activities of the complexes and Norfloxacin for *M. smegmatis*

参考文献:

- [1] Erkkila E, Odom D T, Barton J K. *Chem. Rev.*, **1999**,**99**(9): 2777~2795
- [2] Peng B, Chao H, Sun B, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2007**,**101**(4):404~411
- [3] ZHANG Qian-Ling(张黔玲), LIU Jian-Hong(刘剑洪), REN Xinag-Zhong(任祥忠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(5):885~889
- [4] GU Qin(古 琴), LE Xue-Yi(乐学义), XIE Yun(谢 韵), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(4):757~760
- [5] Le X Y, Gu Q, Song Z J, et al. *J. Coord. Chem.*, **2007**,**60**(13): 1359~1371
- [6] Efthimiadou E K, Psomas G, Yiannis Sanakis, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2007**,**101**(3):525~535
- [7] WANG Guo-Ping(王国平), FU Xu-Chun(傅旭春), ZHU Long-Guan(朱龙观). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(9):1001~1005
- [8] Ruíz P, Ortiz R, Perello' L, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2007**, **101**(8):831~840
- [9] Yamada M, Tanaka, Yoshimato Y, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**,**65**(4):1006~1011
- [10] Conrad R C, Rund J V. *Inorg. Chem.*, **1972**,**11**(1):129~133
- [11] Cater M T, Rodriguez M, Bard A J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**(24):8901~8911
- [12] Geary W J. *Coord. Chem. Rev.*, **1971**,**7**(1):81~122
- [13] Subramanian P S, Suresh E, Dastidar P, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**(17):4291~4301
- [14] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (4th edition)*. New York: John Wiley and Sons Inc., **1986**.257
- [15] Sadeek S A. *J. Mol. Struct.*, **2005**,**753**(1):1~12
- [16] LIU Mu-Qing(刘睦清), GAO Yi-Ci(高忆慈). *Chinese Rare Earth(Xitu)*, **2006**,**27**(5):15~19
- [17] ZHANG Xiu-Li(张秀丽), DAI Yu-Jie(戴玉杰), ZHANG Jian-Jun(张建军). *Spectroscopy and Spectral Analysis (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2000**,**20**(3):333~335
- [18] Wolfe A, Shimer G H, Meehan T. *Biochemistry*, **1987**,**26**(20): 6392~6396
- [19] Lakowicz J R, Weber G. *Biochemistry*, **1973**,**12**(21):4161~4170
- [20] Liu J, Zhang T X, Lu T B, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2002**,**91**(3~4):269~276
- [21] Satyanaryana S, Dabrowial J C, Chaires J B C. *Biochemistry*, **1993**,**32**(10):2573~2584
- [22] Wallace R J, Nash D R, Tsukamura M, et al. *J. Infect. Dis.*, **1988**,**158**:52~59