



三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物的研究进展

卢艳梅¹ 乐学义^{*,1,2}

(¹ 华南农业大学理学院应用化学系, 广州 510642)

(² 华南农业大学生物材料研究所, 广州 510642)

摘要: 三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物可作为化学核酸酶、SOD 模拟物及植物生长抗逆增产剂等而吸引了科学家们的广泛关注。本文综述了国内外对三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物的研究, 着重介绍了配合物的结构及其应用等。

关键词: 铜(II)配合物; 芳胺; *L*- α -氨基酸

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)02-0199-15

Recent Research Progress in Ternary Copper(II) Complexes Containing Aromatic Amine and *L*- α -Amino Acid

LU Yan-Mei¹ LE Xue-Yi^{*,1,2}

(¹Department of Applied Chemistry, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

(²Institute of Biomaterial, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Ternary copper(II) complexes containing aromatic amine and *L*- α -amino acid attract abroad attention since the complexes can be used as chemical nucleases, SOD mimics and the regulators of plants growth against the environmental menaces. This paper summarizes the recent research advancement of ternary copper (II) complexes containing aromatic amine and *L*- α -amino acid, which focuses chiefly on the structure and application of this kind of complexes.

Key words: copper(II) complexes; aromatic amine; *L*- α -amino acid

铜是生物体内重要的微量元素, 广泛存在于动物、植物和微生物体内, 并且通常与生物配体(氨基酸、小肽、蛋白质、核苷酸和核酸等)形成稳定的混配配合物, 在生命过程中(酶的催化、物质的储存和运送以及铜离子的转运等)起着极其重要的作用^[1]。芳胺具有生物分子中咪唑、嘌呤碱和嘧啶碱等配位基团类似的配位性质, 并且本身具有抗菌、抗癌等生物活性, 常常被用来设计、合成作为金属酶及蛋白的模型化合物^[2-5]。*L*- α -氨基酸是蛋白质及相关代谢产物的结构单元, 是生命活动所不可缺少的营养物质^[6-7], 作为配体不仅有助于提高配合物的生物活性, 而且能够提高配合物在水中的溶解性, 从而有助于减小

配合物作为药物时在体内毒副作用及细胞对药物吸收效果不好等不足之处。

基于上述原因, 人们研究了系列该类配合物在水溶液中的热力学及动力学性质^[8-20], 并深入研究了这些配合物的结构、性质及其应用等。研究发现, 这类配合物对 DNA 具有良好的插入断裂作用, 有可能作为新型 DNA 结构探针、DNA 足迹试剂和 DNA 断裂试剂; 对超氧阴离子自由基($O_2^{\cdot-}$)具有催化歧化作用, 可作为超氧化物歧化酶模拟物; 有助于提高作物抗逆境(干旱、盐碱等)作用可作为植物生长抗逆增产剂等。因此, 研究三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物不仅具有理论意义而且潜在着广阔的应用前景。

收稿日期: 2010-07-20。收修改稿日期: 2010-08-31。

广东省科技计划项目(2009B020312010)及华南农业大学 211 工程项目(2009B010100001)资助。

*通讯联系人。E-mail: lexifu@163.com; Tel: 08620-85287010; 会员登记号: S060000184M。

本文结合本课题组多年来的研究工作就国内外对三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物研究的进展,尤其是配合物的结构及其应用等作一综述。

1 三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物的结构

自 Kwik 等^[21]1980 年合成出以 bipy、phen 为芳

胺配体的三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸系列配合物以来,国内外学者利用溶剂挥发法、液相扩散法及重结晶等多种方法合成了系列三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物,并通过元素分析、红外光谱、紫外可见光谱、X-射线单晶衍射等方法对这些配合物进行了结构表征。已合成的三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物^[22-82]如表 1 所示。

表 1 已合成的三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物及其结构

Table1 Synthesised ternary copper(II) complexes containing aromatic amine and *L*- α -amino acid and their molecular structures in the literatures^[22-78]

Complex	Geometry	Complex	Geometry
[Cu(bipy)(<i>L</i> -Phe)]ClO ₄ ^[22]	square-planar	[Cu(dmphen)(<i>L</i> -Phe)]ClO ₄ ^[45]	square-planar
[Cu(bipy)(<i>L</i> -Tyr)(ClO ₄)·2H ₂ O] ^[23]	distorted square-pyramidal	[Cu(neoc)(Gly)]ClO ₄ ^[45]	square-planar
[Cu(bipy)(<i>L</i> -Trp)]·ClO ₄ ^[24]	one-dimensional polymeric	[Cu(neoc)(<i>L</i> -Ala)(H ₂ O)]ClO ₄ ·2H ₂ O ^[45]	distorted square-pyramidal
[Cu(phen)(<i>L</i> -Tyr)]ClO ₄ ·2.5H ₂ O ^[25]	distorted square-pyramidal	[Cu(phen)(<i>L</i> -His)]·2ClO ₄ ·H ₂ O ^[46]	square-planar
[Cu(phen)(<i>L</i> -Phe)]Cl·3H ₂ O ^[25]	distorted square-pyramidal	[Cu(phen)(<i>L</i> -Ile)(H ₂ O)(ClO ₄)] ^[47]	distorted octahedral
[Cu(bipy)(<i>L</i> -Phe)]ClO ₄ ·H ₂ O ^[25]	distorted square-pyramidal	[Cu(phen)(<i>L</i> -Ile)(H ₂ O)]NO ₃ ^[48]	distorted square-pyramidal
[Cu(bipy)(<i>L</i> -ITyr)(H ₂ O)]NO ₃ ·C ₂ H ₅ OH·H ₂ O ^[26]	distorted square-pyramidal	[Cu(phen)(Gly)(H ₂ O)]ClO ₄ ·2.5H ₂ O ^[49]	distorted square-pyramidal
[Cu(hista)(<i>L</i> -ITyr)(H ₂ O)] ₂ ·2H ₂ O ^[26]	distorted square-pyramidal	[Cu(phen)(<i>L</i> -Ile)(H ₂ O)]Cl·2H ₂ O ^[50]	distorted square-pyramidal
[Cu((CONH ₂) ₂ bpy)(<i>L</i> -Phe)]ClO ₄ ·H ₂ O ^[27]	square-planar	[Cu(phen)(<i>L</i> -Gln)(H ₂ O)]Cl·2H ₂ O ^[51]	distorted square-pyramidal
[Cu(dpa)(<i>L</i> -Trp)]ClO ₄ ·2H ₂ O ^[27]	square-planar	[Cu(phen)(<i>L</i> -Ala)(H ₂ O)]Cl·4H ₂ O ^[51]	distorted square-pyramidal
Cu(phen)(Gly)(SO ₄) _{1/2} ·H ₂ O ^[21]	—	[Cu(phen)(<i>L</i> -Thr)(H ₂ O)]Cl·2H ₂ O ^[51]	distorted square-pyramidal
Cu(phen)(<i>L</i> -Ala)(SO ₄) _{1/2} ·2H ₂ O ^[21]	—	[Cu(DPPZ)(<i>L</i> -Phe)(H ₂ O)]ClO ₄ ^[52]	distorted square-pyramidal
Cu(phen)(<i>L</i> -Val)Cl·2H ₂ O ^[21]	—	[Cu(TATP)(<i>L</i> -Phe)(H ₂ O)]ClO ₄ ·0.5H ₂ O ^[52]	distorted square-pyramidal
Cu(phen)(<i>L</i> -Tyr)Cl·H ₂ O ^[21]	—	[Cu(IP)(<i>L</i> -Val)(H ₂ O)]ClO ₄ ·1.5H ₂ O ^[53]	distorted square-pyramidal
Cu(phen)(<i>L</i> -Ser)(SO ₄) _{1/2} ·H ₂ O ^[21]	—	[Cu(IP)(<i>L</i> -Leu)(H ₂ O)]ClO ₄ ^[53]	distorted square-pyramidal
Cu(bipy)(Gly)(SO ₄) _{1/2} ^[21]	—	[Cu(IP)(<i>L</i> -Trp)(H ₂ O)]ClO ₄ ·1.5H ₂ O ^[53]	distorted square-pyramidal
Cu(bipy)(<i>L</i> -Ala)Cl·2H ₂ O ^[21]	—	[Cu(IP)(<i>L</i> -Tyr)(H ₂ O)]ClO ₄ ·H ₂ O ^[53]	distorted square-pyramidal
Cu(bipy)(<i>L</i> -Val)Cl·H ₂ O ^[21]	—	[Cu(TATP)(<i>L</i> -Leu)(H ₂ O)]NO ₃ ·H ₂ O ^[54]	distorted square-pyramidal
Cu(bipy)(<i>L</i> -Tyr)Cl ^[21]	—	[Cu(TATP)(<i>L</i> -Met)(H ₂ O)]NO ₃ ·0.5H ₂ O ^[54]	distorted square-pyramidal
Cu(bipy)(<i>L</i> -Ser)(SO ₄) _{1/2} ^[21]	—	[Cu(TATP)(<i>L</i> -Tyr)(H ₂ O)]ClO ₄ ·H ₂ O ^[55]	distorted square-pyramidal
[Cu(hista)(<i>L</i> -Phe)(ClO ₄)] ^[28]	distorted square-pyramidal	[Cu(TATP)(<i>L</i> -Ile)(H ₂ O)]ClO ₄ ^[56]	distorted square-pyramidal
[Cu(hista)(<i>L</i> -Tyr)(ClO ₄)] ^[28]	distorted square-pyramidal	[Cu(DPPZ)(<i>L</i> -Trp)(H ₂ O)]ClO ₄ ·3H ₂ O ^[57]	distorted square-pyramidal
[Cu(im)(<i>L</i> -Asp)]·2H ₂ O ^[29]	two-dimensional network	[Cu(phen)(<i>L</i> -Val)]·ClO ₄ ·H ₂ O ^[58]	distorted square-pyramidal
[Cu(meim)(<i>L</i> -Asp)]·H ₂ O ^[29]	distorted square-pyramidal	[Cu ₂ (bipy) ₂ (<i>L</i> -Val) ₂] _n ·2nClO ₄ ·2nH ₂ O ^[59]	one-dimensional polymeric
[Cu(pyr)(<i>L</i> -Asp)] ^[29]	distorted square-pyramidal	[Cu ₂ (phen) ₂ (<i>L</i> -Ala) ₂] _n ·2nClO ₄ ·2nH ₂ O ^[60]	one-dimensional polymeric
[Cu(4-pic)(<i>L</i> -Asp)] ^[29]	distorted square-pyramidal	[Cu(TATP)(<i>L</i> -Val)(H ₂ O)]ClO ₄ ·0.5H ₂ O ^[61]	distorted square-pyramidal
[Cu(bipy)(<i>L</i> -Asp)]·3H ₂ O ^[30]	distorted square-pyramidal	[Cu(TATP)(<i>L</i> -Arg)(H ₂ O)]·2ClO ₄ ·0.5H ₂ O ^[62]	distorted square-pyramidal
[Cu(im)(<i>L</i> -Glu)] ^[31]	one-dimensional polymeric	[Cu(TATP)(<i>L</i> -Ser)(H ₂ O)]ClO ₄ ^[62]	distorted square-pyramidal
[Cu(bipy)(<i>L</i> -Glu)] ^[31]	one-dimensional polymeric	[Cu(Phen)(<i>L</i> -Leu)(H ₂ O)]Cl·2.5H ₂ O ^[62]	distorted square-pyramidal
[Cu(phen)(<i>L</i> -Glu)(H ₂ O)]·3H ₂ O ^[31]	square-pyramidal	[Cu ₂ (TATP) ₂ (<i>L</i> -Leu) ₂ (ClO ₄) ₂]·H ₂ O ^[63]	dimeric
[Cu(phen)(<i>L</i> -Asp)(H ₂ O)]·4H ₂ O ^[32]	distorted octahedral	[Cu(DPPZ)(<i>L</i> -Val)(H ₂ O)]ClO ₄ ·2H ₂ O ^[64]	distorted square-pyramidal
[Cu(phen)(<i>L</i> -TrpO)]ClO ₄ ·2.5H ₂ O ^[33]	one-dimensional polymeric	[Cu(DPPZ)(<i>L</i> -Ile)]ClO ₄ ^[64]	distorted square-pyramidal
[Cu(bipy)(<i>L</i> -Leu)(H ₂ O)]ClO ₄ ^[34]	distorted square-pyramidal	[Cu(DPPZ)(<i>L</i> -Tyr)(H ₂ O)]ClO ₄ ·1.5H ₂ O ^[64]	distorted square-pyramidal
[Cu(bipy)(<i>L</i> -Ile)(H ₂ O)]NO ₃ ^[34]	distorted square-pyramidal	[Cu ₃ (bipy) ₃ (<i>L</i> -Arg) ₃ (μ -ClO ₄) ₃]·2ClO ₄ ·4H ₂ O ^[65]	one-dimensional polymeric

续表 1

[Cu(bipy)(<i>L</i> -Ala)(H ₂ O)]ClO ₄ ^[35]	distorted square-pyramidal	[Cu(phen)(<i>L</i> -Met)(H ₂ O)]Cl·2H ₂ O ^[66]	distorted square-pyramidal
[Cu(phen)(<i>L</i> -Ala)(H ₂ O)]NO ₃ ^[35]	distorted square-pyramidal	[Cu(terpy)(<i>L</i> -Cys)]HCl ^[67]	distorted octahedral
[Cu(dpq)(<i>L</i> -Ala)(H ₂ O)](ClO ₄) ^[35]	distorted square-pyramidal	[Cu(phen)(<i>L</i> -Phe)(H ₂ O)]ClO ₄ ^[68]	distorted square-pyramidal
[Cu(bipy)(<i>L</i> -Pro)(H ₂ O)]NO ₃ ^[36]	distorted square-pyramidal	[Cu(phen)(<i>L</i> -Thr)(H ₂ O)]ClO ₄ ^[69]	distorted square-pyramidal
[Cu(phen)(<i>L</i> -Pro)(H ₂ O)]NO ₃ ^[36]	distorted square-pyramidal	[Cu(phen)(<i>L</i> -Glu)Cl]·H ₂ O ^[70]	distorted square-pyramidal
[Cu(phen)(<i>L</i> -Met)(CH ₃ OH)]ClO ₄ ^[37]	distorted square-pyramidal	[Cu(bipy)(<i>L</i> -His)]ClO ₄ ·1.5H ₂ O ^[71]	distorted square-pyramidal
[Cu(bipy)(<i>L</i> -Met)(H ₂ O)]ClO ₄ ^[38]	distorted square-pyramidal	[Cu(bipy)(<i>L</i> -Phe)(H ₂ O)]ClO ₄ ^[72]	distorted square-pyramidal
[Cu(dpq)(<i>L</i> -Met)(H ₂ O)]ClO ₄ ^[38]	distorted square-pyramidal	[Cu(DPPZ)(Gly)(H ₂ O)]NO ₃ ·H ₂ O ^[72]	distorted square-pyramidal
[Cu(DPPZ)(<i>L</i> -Met)(H ₂ O)]ClO ₄ ^[38]	distorted square-pyramidal	[Cu(phendio)(<i>L</i> -Phe)(H ₂ O)]ClO ₄ ·H ₂ O ^[73]	distorted square-pyramidal
[Cu(phen)(<i>L</i> -Trp)(H ₂ O)]NO ₃ ^[39]	distorted square-pyramidal	[Cu(phen)(<i>L</i> -Phe)]BPh ₄ ^[74]	square-planar
[Cu(dpq)(<i>L</i> -Trp)(H ₂ O)]NO ₃ ^[39]	distorted square-pyramidal	[Cu(phen)(<i>L</i> -Tyr)]BPh ₄ ^[74]	square-planar
[Cu(DPPZ)(<i>L</i> -Trp)(H ₂ O)]NO ₃ ^[39]	distorted square-pyramidal	[Cu(nphen)(<i>L</i> -Phe)]BPh ₄ ^[74]	square-planar
[Cu(dpq)(<i>L</i> -Phe)(H ₂ O)]NO ₃ ^[39]	distorted square-pyramidal	[Cu(nphen)(<i>L</i> -Tyr)]BPh ₄ ^[74]	square-planar
[Cu(DPPZ)(<i>L</i> -Phe)(H ₂ O)]NO ₃ ^[39]	distorted square-pyramidal	[Cu(phen)(<i>L</i> -Leu)(H ₂ O)]NO ₃ ^[75]	distorted square-pyramidal
[Cu(bipy)(<i>L</i> -Gln)(H ₂ O)]0.5SO ₄ ^[40]	distorted square-pyramidal	[Cu(phen)(<i>L</i> -Met)(H ₂ O)]NO ₃ ·H ₂ O ^[76]	distorted square-pyramidal
[Cu(phen)(<i>L</i> -Gln)(H ₂ O)]ClO ₄ ^[40]	distorted square-pyramidal	[Cu(phen)(Gly)Cl]·H ₂ O ^[77]	distorted square-pyramidal
[Cu(dpq)(<i>L</i> -Gln)(ClO ₄) ^[40]	distorted square-pyramidal	[Cu(phen)(<i>L</i> -Phe)(H ₂ O)]NO ₃ ·H ₂ O ^[77]	distorted square-pyramidal
[Cu(bipy)(<i>L</i> -Arg)Cl]Cl ^[41]	distorted square-pyramidal	[Cu(im)(μ -Ala)(H ₂ O)] _n ·(ClO ₄) _n ^[78]	one-dimensional polymeric
[Cu(phen)(<i>L</i> -Arg)Cl]Cl ^[42]	distorted square-pyramidal	[Cu(im)(μ -Phe)(H ₂ O)] _n ·(ClO ₄) _n ^[78]	one-dimensional polymeric
[Cu(dpq)(<i>L</i> -Arg)Cl]Cl ^[42]	one-dimensional polymeric	[Cu(pz)(μ -Ala)(μ -ClO ₄) _n ^[78]	distorted square-pyramidal
[Cu(DPPZ)(<i>L</i> -Arg)Cl]Cl ^[42]	distorted square-pyramidal	[Cu(pz)(μ -Gly)(ClO ₄) _n ^[78]	one-dimensional polymeric
[Cu(bipy)(<i>L</i> -Lys)(ClO ₄)ClO ₄ ^[43]	distorted square-pyramidal	[Cu(pz)(μ -Pro)(ClO ₄) _n ^[78]	one-dimensional polymeric
[Cu(phen)(<i>L</i> -Lys)(ClO ₄)ClO ₄ ^[43]	distorted square-pyramidal	[Cu(H ₂ bzimpy)(Gly)]NO ₃ ·H ₂ O ^[79]	—
[Cu(dpq)(<i>L</i> -Lys)(ClO ₄)ClO ₄ ^[43]	distorted square-pyramidal	[Cu(phen)(<i>L</i> -Arg)]·2ClO ₄ ·0.5H ₂ O ^[80]	—
[Cu(dpq)(<i>L</i> -Lys)(ClO ₄)ClO ₄ ^[43]	distorted square-pyramidal	[Cu(phen)(<i>L</i> -Pro)]·ClO ₄ ·0.5C ₂ H ₅ OH ^[81]	—
[Cu(bipy)(<i>L</i> -Pro)(H ₂ O)]ClO ₄ ^[44]	distorted square-pyramidal	[Cu(bipy)(<i>L</i> -Ile)]ClO ₄ ·0.5H ₂ O ^[82]	—
[Cu(bipy)(Gly)(H ₂ O)]ClO ₄ ·H ₂ O ^[45]	distorted square-pyramidal	—	—

Note: “—” means that the molecular structure of the complexes is uncertain

表 1 中三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物分子中芳胺配体分子结构式如图 1 所示。

研究表明,三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物常见的分子结构类型有平面四边形、变形四方锥、变形八面体、二聚体、一维链状和二维网状结构等。

1.1 平面四边形结构

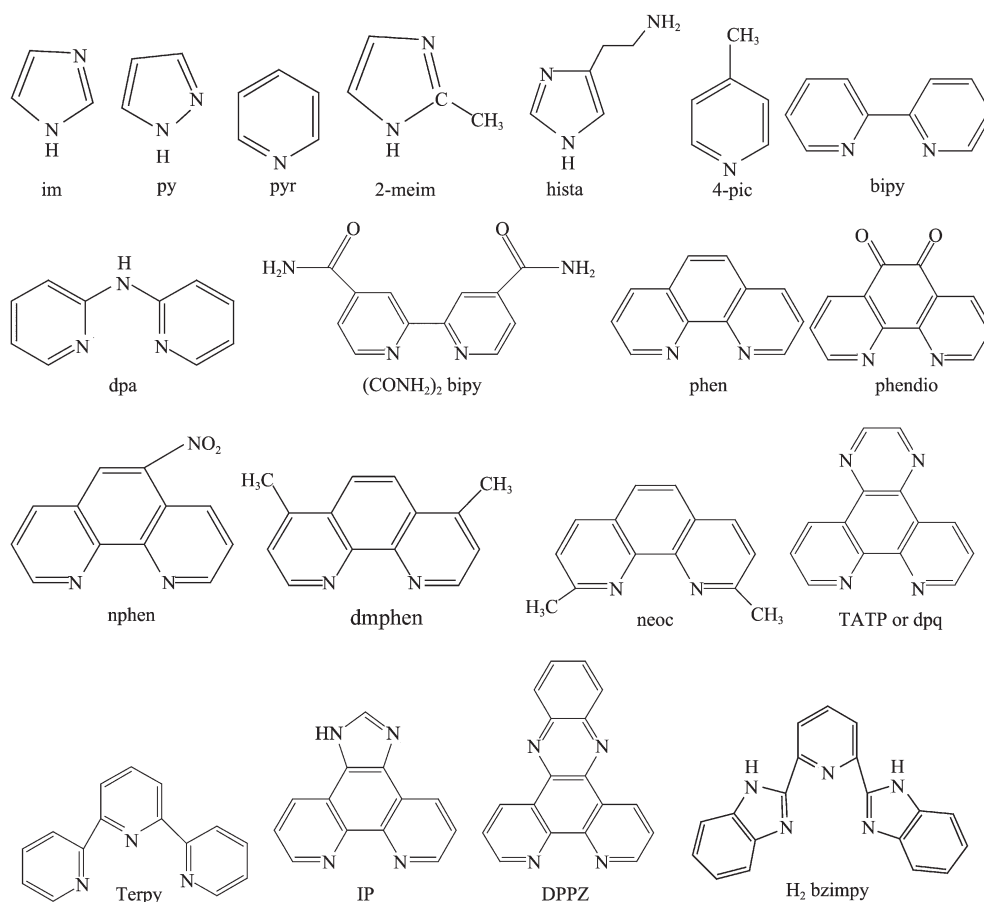
本课题组周晓华等^[46]应用溶剂挥发法由 phen、Cu(ClO₄)₂ 和 *L*-His 合成了配合物[Cu(phen)(*L*-His)]·2ClO₄·H₂O, X-射线单晶衍射测定结果表明该配合物分子具有平面四边形结构(图 2)。中心 Cu(II)离子与配体 phen 的 N1, N2 及 *L*-His 的 N3, O1 形成四配位的变形平面四边形结构。配合物中 *L*-His 咪唑环上的 N 原子(N4, N5)未参与配位, 而与邻近的平衡离子 ClO₄⁻ 通过结晶水分子(O1w)形成分子内氢键(图 2 中虚线所示): N5...O1w 键长为 0.2757 nm, O9...O1w

键长为 0.280 4 nm。

Yamauchi 等合成的配合物[Cu(bipy)(*L*-IPhe)]ClO₄^[22]和[Cu((CONH₂)₂bpy)(*L*-Phe)]ClO₄·H₂O^[27]、Su 等^[45]合成的配合物[Cu(dmphe)(*L*-Phe)]ClO₄及[Cu(neoc)(Gly)]ClO₄, 通过 X-射线单晶衍射测定发现均具有上述类似的配位结构。

Yamauchi 等^[27]合成的另一个配合物[Cu(dpa)(*L*-Trp)]ClO₄·2H₂O 亦具有变形平面四边形结构(图 3), 不同之处在于 dpa 与中心 Cu(II)离子配位形成一个六元环, 而其它配合物的芳胺配体与 Cu(II)离子配位形成五元环。

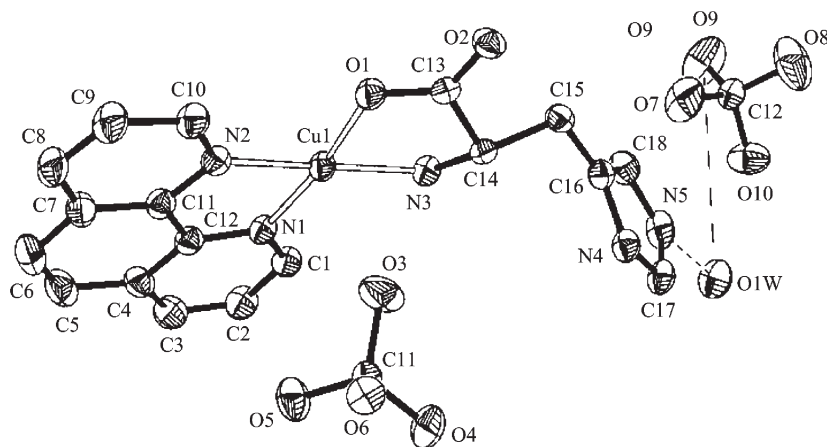
另外, Bhattacharya 等^[74]合成了系列[Cu(II)(芳胺)(*L*- α -氨基酸)]BPh₄型配合物, 通过元素分析、红外光谱、紫外光谱及磁性测定等方法研究初步推测为变形平面四边形结构。



im=imidazole, py=pyrazole, pyr=pyridine, 2-meim=2-methylimidazole, hista=histamine, 4-pic=4-methylpyridine, bipy=2,2'-bipyridine, dpa=di (2-pyridyl)amine, $(\text{CONH}_2)_2$ bipy=4,4-dicarbamoyl-2,2'-bipyridine, phen=1,10-phenanthroline, phenidio=1,10-phenanthroline-5,6-dione, nphen=5-nitro-1,10-phenanthroline, dmphen =4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline, neoc =2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, TATP or dpq =1,4,8,9-tetraazatriphenylene or dipyrido-[3,2-a:2,3-c]quinoxaline, terpy=2,2',2''-terpyridine, IP=Imidazo-[4,5-f]-[1,10]phenanthroline, DPPZ=dipyrido-[3,2-a:2,3-c] phenazine, H_2 bzimpy=2, 6-bis (benzimidazol-2) pyridine

图 1 芳胺配体分子结构式

Fig.1 Molecular structures of aromatic amine ligands

图 2 配合物 $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{L-His})] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的分子结构Fig.2 Molecular structure for complex $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{L-His})] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

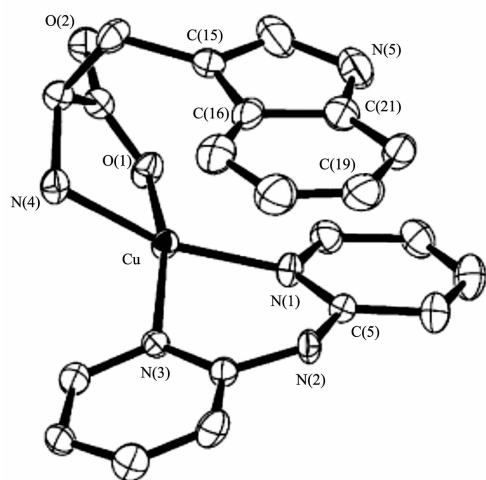
图 3 配合物 $[\text{Cu}(\text{dpa})(\text{L-Trp})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构

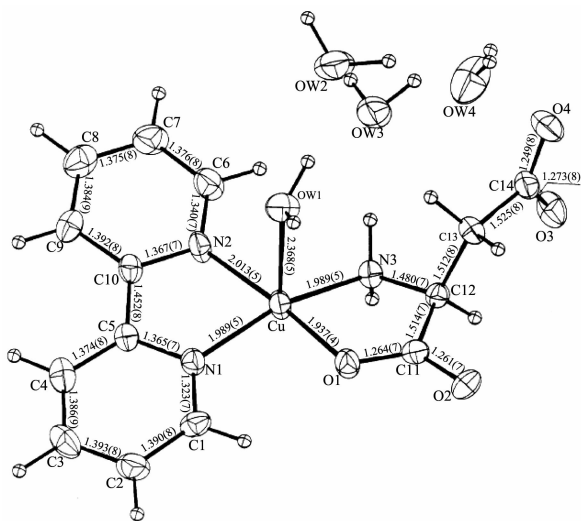
Fig.3 Molecular structure for complex



1.2 变形四方锥结构

综合数十种三元芳胺-铜(II)-L- α -氨基酸配合物单晶测定解析结果,发现变形四方锥构型是该类配合物分子中铜(II)离子最常见的配位结构。

Antolini 等^[30]合成了配合物 $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{L-Asp})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,结构研究发现,该配合物具有变形四方锥配位结构(图 4)。中心 Cu(II)离子与 bipy 的 2 个 N 原子、L-Asp 离子其中 1 个 α -甘氨酸部分的氨基 N 原子和羧基 O 原子配位形成四方锥的底面,水分子 O 原子位于四方锥的顶点。Antolini 等^[31]合成的另 1 个配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Glu})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 也具有类似的变形四方锥结构(图 5),不同之处在于该配合物晶胞



面上参与配位,而 H_2O 的 O 原子在顶点上参与了配位。较为有趣的是,该配合物除了存在分子内芳环间堆积作用外,晶胞中 α 轴方向上邻位分子间 $L\text{-Tyr}$ 侧链上苯环与 TATP 芳环间也存在着显著的分子间堆积作用,两芳环平面间二面角为 1.15° ,平面间质心距离为 0.335 nm 。这些芳环堆积及分子间键作用类似于稳定 DNA 双螺旋结构的碱基之间的作用。

Yamauchi^[22,24-25,28]、Antolini^[27-31]、Chakravarty^[37-43]、Guo^[69]和 Chetana^[34-36]等课题组分别合成的系列三元芳胺-铜(II)- L - α -氨基酸配合物以及周建良等^[72]合成的配合物 $[\text{Cu}(\text{DPPZ})(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 均具有与本课题组所研究配合物类似的变形四方锥构型,并发现相关的键长和键角均相近。

Subramanian 等^[71]研究发现,配合物 $[\text{Cu}(\text{bipy})(L\text{-His})]\text{ClO}_4\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 具有特殊的变形四方锥配位结构(图 7)。在此配合物分子中,bipy(N,N)与 $L\text{-His}(\text{N},\text{O})$ 配位于四方锥底面上,而在顶点位置上参与配位的是 $L\text{-His}$ 咪唑环上的 N,使得该配合物分子中 L - α -氨基酸以三齿配体形式与中心 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子配位。

此外,Su 等^[49]通过研究配合物 $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Cu}(\text{neoc})(L\text{-Ala})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等在甲醇中的 UV-Vis 光谱并结合 ESR 光谱及在乙腈中的摩尔电导率,推测这些配合物分子具有变形四方锥配位结构。

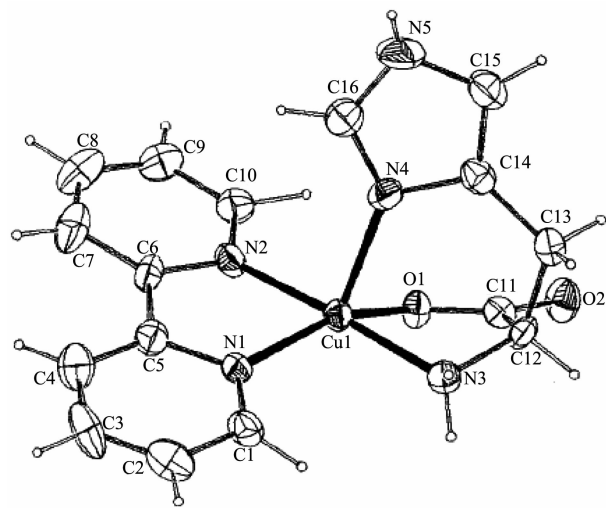


图 7 配合物 $[\text{Cu}(\text{bipy})(L\text{-His})]\text{ClO}_4\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构

Fig.7 Molecular structure for complex
 $[\text{Cu}(\text{bipy})(L\text{-His})]\text{ClO}_4\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

1.3 变形八面体结构

1986 年,Antolini 等^[32]合成了配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(L\text{-Asp})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (图 8)。在该配合物分子结构中,

$\text{Cu}(\text{II})$ 离子处于六配位的拉长八面体配位环境中,位于八面体赤道平面上 4 个配位原子为配体 $L\text{-Asp}$ 中的氨基 N 原子和一个 α -羧基 O 原子、及 phen 中 2 个 N 原子,八面体的 2 个轴向位置分别由 H_2O 的 O 原子和作为三齿配体的 $L\text{-Asp}$ 中的 β -羧基 O 原子占据。

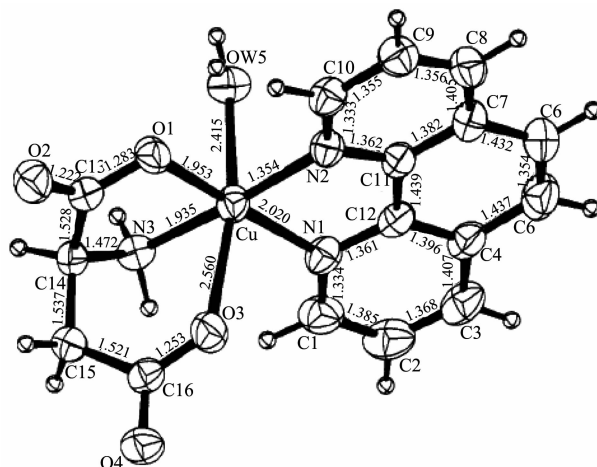


图 8 配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(L\text{-Asp})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构图

Fig.8 Molecular structure for complex
 $[\text{Cu}(\text{phen})(L\text{-Asp})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

本课题组刘小平等^[47]在甲醇-水混合液中合成了配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(L\text{-Ile})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]$ 。X-射线单晶衍射结果表明:该配合物分子中 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子也具有拉长八面体配位结构(图 9),其中配体 $L\text{-Ile}(\text{N},\text{O})$ 与 phen

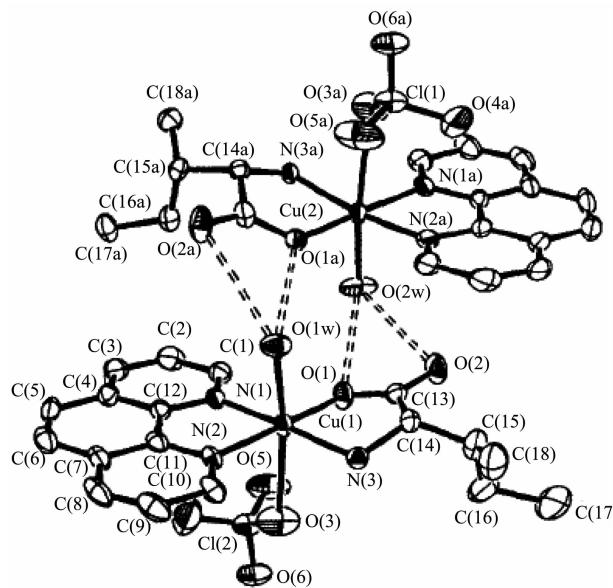


图 9 配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(L\text{-Ile})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]$ 的分子结构

Fig.9 Molecular structure for complex
 $[\text{Cu}(\text{phen})(L\text{-Ile})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]$

(N,N)处于八面体赤道平面上,而 $\text{H}_2\text{O}(\text{O})$ 与 $\text{ClO}_4^-(\text{O})$ 分别位于八面体的2个顶点。配合物在乙腈中的摩尔电导率为 $131.036 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 显示该配合物是1:1型电解质,表明 ClO_4^- 的O配位原子配位较弱,这可以从 $\text{Cu}(\text{I})$ 与 $\text{O}(3)$ 的键长为 2.811 nm 得到证实。另外,该配合物晶体中包含2个配位结构类似的配合物分子,相应的键长键角有一定差别,两分子间以镜面反对称方式交错重叠,双分子间由 H_2O 配体与 $L\text{-Ile}$ 羧基氧形成氢键缔合在一起(图9中虚线所示)。

1.4 二聚体

本课题组乐学义等^[63]由 TATP 、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 和 $L\text{-Leu}$ 合成了双核配合物 $[\text{Cu}_2(\text{TATP})_2(L\text{-Leu})_2(\text{ClO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (图10)。晶体结构测定结果表明,每个晶胞中含有2个独立的双核配合物分子。配合物分子中的2个 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子的配位结构不一样, $\text{Cu}2$ 和 $\text{Cu}4$ 具有变形四方锥的配位结构, $\text{TATP}(\text{N}, \text{N})$ 与 $L\text{-Leu}(\text{N}, \text{O})$ 位于赤道平面, ClO_4^- 在轴向参与配位; $\text{Cu}1$ 和 $\text{Cu}3$ 除与上述的原子配位外,还与邻近分子中 $L\text{-Leu}$ 羧基上的一个O原子配位而形成具有变形八面体的配位结构。

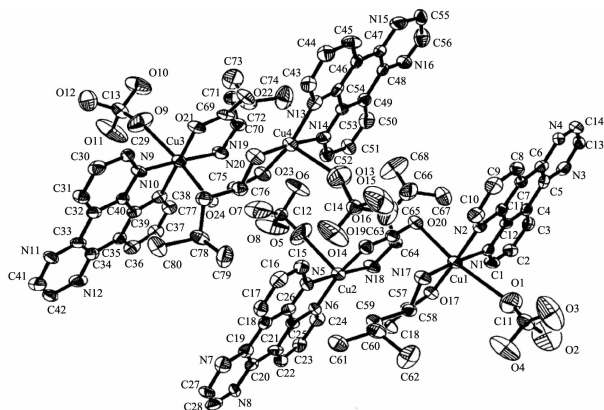


图10 配合物 $[\text{Cu}_2(\text{TATP})_2(L\text{-Leu})_2(\text{ClO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的分子结构

Fig.10 Molecular structure for complex $[\text{Cu}_2(\text{TATP})_2(L\text{-Leu})_2(\text{ClO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

1.5 一维链状结构

在已合成的三元芳胺-铜(II)-L-α-氨基酸配合物中,一维链状亦是一类较为多见的结构。研究发现,在这些一维链状聚合物中,未参与配位的羧基O原子通过键合到邻近的 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子而起桥联作用。起桥联作用的羧基O原子所占据的位置因芳胺不同而存在差异,在单齿芳胺配合物中位于四方锥底部^[31,78],而在二齿芳胺配合物中则位于顶点位

置^[23,33,59,60]。

1985年, Antolini 等^[31]合成了配合物 $[\text{Cu}(\text{im})(L\text{-Glu})]$ (图11)。X-射线单晶衍射测定显示该配合物具有一维链状结构,中心 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子由 $L\text{-Glu}$ 离子桥联起来,其中 $L\text{-Glu}$ 离子的α-甘氨酸部分($\text{N}1, \text{O}1$)作为二齿配体与 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子配位,侧链羧酸($\text{O}3$)键合到另一个 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子, $\text{Cu}(\text{II})$ 离子具有变形平面四边形的配位结构。这样的配位结构与铜(II)和氨基酸或者小肽所形成的配位结构(通常情况下形成变形四方锥结构)存在极大差异。

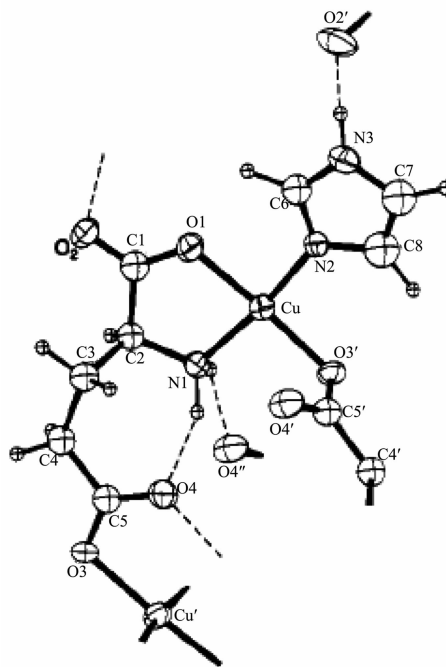


图11 配合物 $[\text{Cu}(\text{im})(L\text{-Glu})]$ 的分子结构图

Fig.11 Molecular structure for complex $[\text{Cu}(\text{im})(L\text{-Glu})]$

Estrader 等^[78]合成了配合物 $[\text{Cu}(\text{im})(\mu\text{-Phe})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot (\text{ClO}_4)_n$ (图12)。中心 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子具有变形四方锥配位结构,单齿配体 $\text{im}(\text{N}1)$ 与 $L\text{-Phe}(\text{N}3, \text{O}3)$ 及相邻 $L\text{-Phe}(\text{O}2)$ 位于四方锥的底部, $\text{H}_2\text{O}(\text{O}1)$ 位于四方锥的顶点,中心 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子之间通过 $L\text{-Phe}(\text{O}2)$ 桥联起来。

1987年, Aoki 等^[33]合成了配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(L\text{-TrpO})]\text{ClO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (图13)。结构研究发现,中心 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子处在轻微扭曲的四方锥结构中,配体 $\text{phen}(\text{N}, \text{N})$ 与 $L\text{-TrpO}(\text{N}, \text{O})$ 位于四方锥底面上,与之相对称的相邻分子中 $L\text{-TrpO}$ 的另一个羧酸氧位于顶点位置,将 $-(\text{Cu}(\text{phen})(L\text{-TrpO}))_n$ 桥联在一起而形成一维链状结构。本课题组合成的配合物 $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(L\text{-Val})_2]_n \cdot 2n\text{ClO}_4 \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ ^[59](图14)和 $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(L\text{-Ala})_2]_n \cdot 2n\text{ClO}_4 \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ ^[60](图15)及 Yamauchi 等^[24]合成的配合

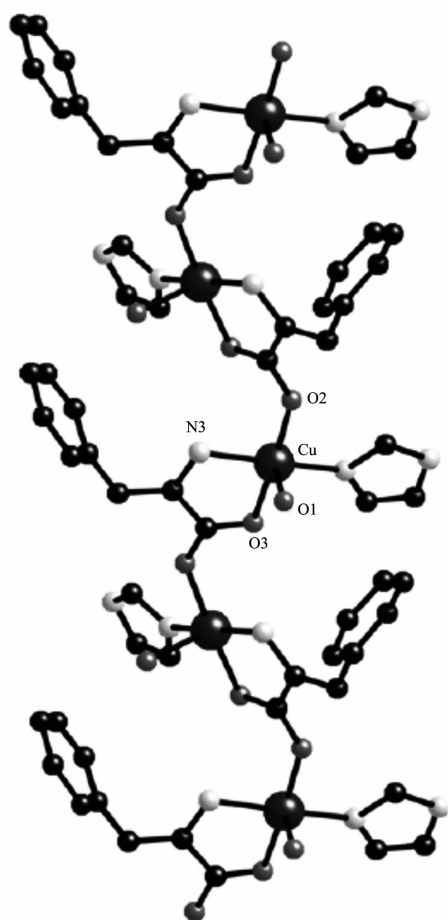


图 12 配合物 $[\text{Cu}(\text{im})(\mu\text{-Phe})(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot (\text{ClO}_4)_n$ 的分子结构图

Fig.12 Molecular structure for complex

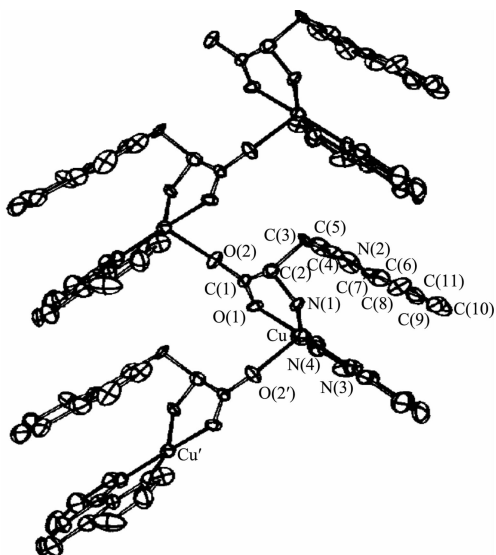
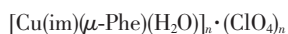


图 13 配合物 $[\text{Cu}(\text{Phen})(L\text{-TrpO})]\text{ClO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构图

Fig.13 Molecular structure for complex

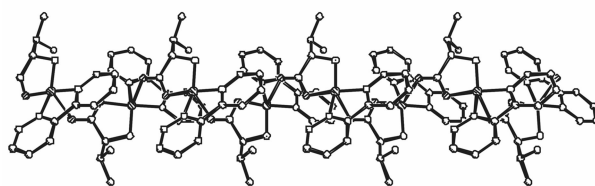


图 14 配合物 $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{L-Val})_2]_n \cdot 2n\text{ClO}_4 \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构图

Fig.14 Molecular structure for complex

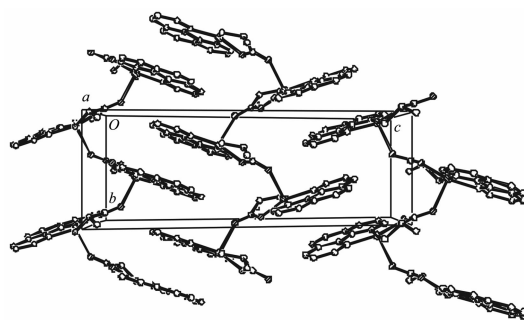
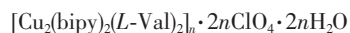
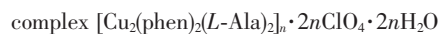


图 15 配合物 $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{L-Ala})_2]_n \cdot 2n\text{ClO}_4 \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ 的晶胞堆积图

Fig.15 Packing view of the molecular structure for



物 $[\text{Cu}(\text{bipy})(L\text{-Trp})]\cdot\text{ClO}_4$ 也具有类似的一维链状结构。

此外,本课题组周晓华等^[6]合成了一个结构新奇的一维链状物 $\{[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(L\text{-Arg})_2(\mu_2\text{-ClO}_4)_2] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (图 16)。在该配合物长链阳离子 $\{[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(L\text{-Arg})_2(\mu_2\text{-ClO}_4)_2]^{2+}\}_\infty$ 结构中,每个 Cu(II)都具

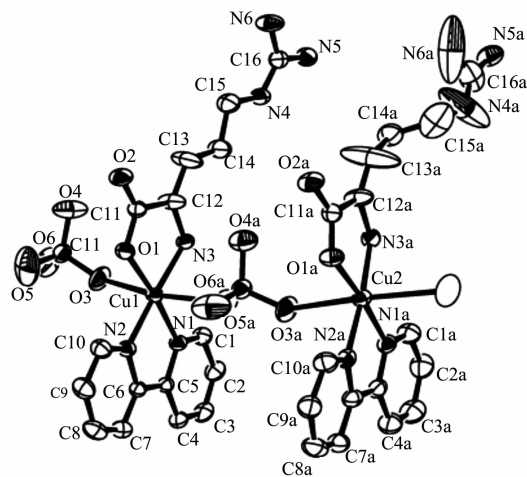
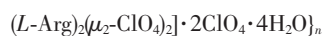


图 16 配合物 $\{[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(L\text{-Arg})_2(\mu_2\text{-ClO}_4)_2] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的分子结构图

Fig.16 Molecular structure for complex $\{[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2]$



有相似的拉长八面体配位结构, bpy (N,N) 与 *L*-Arg (N,O)位于赤道平面上, 2个 ClO_4^- 位于八面体的2个顶点并起着桥联作用。另外, 在分子链中, 2个近邻 Cu(II)配位结构中的键长与键角明显不同。

1.6 二维网状结构

1982年, Antolini 等^[29]合成了配合物 $[\text{Cu}(\text{im})(\text{L-Asp})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (图 17)。该配合物具有二维网状结构, 分子中中心 Cu(II)离子处于五配位的变形四方锥配位环境中。其中一个 *L*-Asp 同时桥联 3 个 Cu(II)离子, β -羧基(O3)、咪唑(N3)、另一个作为二齿配体的 *L*-Asp 的 α -羧基(O2)和氨基(N1)组成四方锥的底面, 第三个 *L*-Asp 的 α -羧基 (O1) 占据四方锥的轴向位置。Cu(II)离子之间通过 *L*-Asp 离子桥联在一起。另外, H_2O 分子通过与网状结构间的氢键作用进一步提高了配合物结构的稳定性。

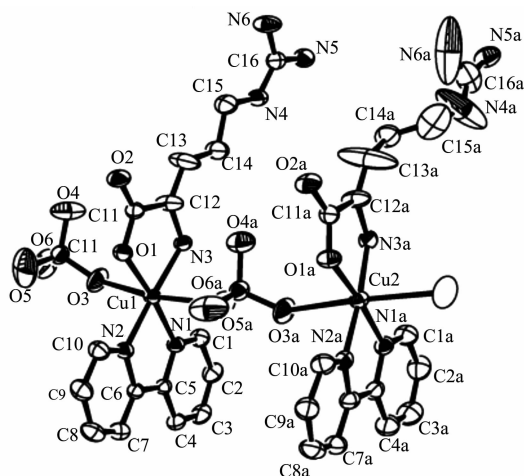


图 17 配合物 $[\text{Cu}(\text{im})(\text{L-Asp})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构图

Fig.17 Molecular structure for complex $[\text{Cu}(\text{im})(\text{L-Asp})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2008年, Estrader 等^[78]合成了配合物 $[\text{Cu}(\text{pz})(\mu\text{-Ala})(\mu\text{-ClO}_4)]_n$ (图 18)。X-射线单晶衍射结果显示该配合物中心 Cu(II)离子处于六配位的拉长八面体配位环境中, 吡唑环(N1)、*L*-Ala(N3, O1)和另一 *L*-Ala(O2)位于八面体赤道平面, ClO_4^- (O3, O5)位于轴向位置。Cu(II)离子之间通过 ClO_4^- (O3, O5)和 *L*-Ala(O2)桥联形成二维网状结构。

1.7 影响配合物分子结构的因素

综合以上结构分析结果, 发现芳胺配体、铜盐阴离子及 *L*-α-氨基酸配体对配合物的分子结构均有影响, 其中芳胺配体的性质对配合物的结构起着重要作用。通常情况下芳胺的配位能力比 *L*-α-氨基酸、水分子和阴离子要强, 因此, 在配合物的形成过

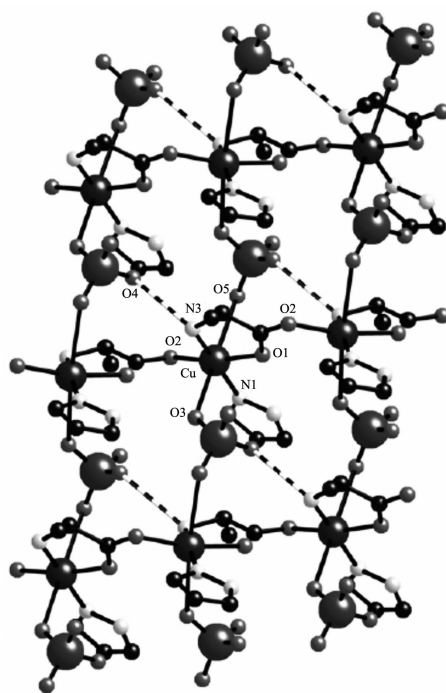


图 18 配合物 $[\text{Cu}(\text{pz})(\mu\text{-Ala})(\mu\text{-ClO}_4)]_n$ 的分子结构图

Fig.18 Molecular structure for complex $[\text{Cu}(\text{pz})(\mu\text{-Ala})(\mu\text{-ClO}_4)]_n$

程中, 芳胺配体与 Cu(II)结合较紧密, 配位后导致 Cu(II)中心电子云密度发生变化, 而变化幅度与水分子及阴离子能否参与配位及配位的强弱密切相关, 例如 DPPZ、TATP 及 dpq 所形成的配合物都是变形的四方锥结构, 难以形成链状物, 而 im、pz、bipy 及 phen 配合物的结构则较为多变。

本课题组陈实等^[48]合成的配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Ile})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ 为五配位的变形四方锥结构(图 19), 而本课题组刘小平^[47]合成的配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Ile})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]$ 为变形八面体结构, 表明使用的铜盐不同, 配合物的分子结构会有差异。 NO_3^- 一般不参与配位, 因此以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 制得的配合物, 大多为变形四方

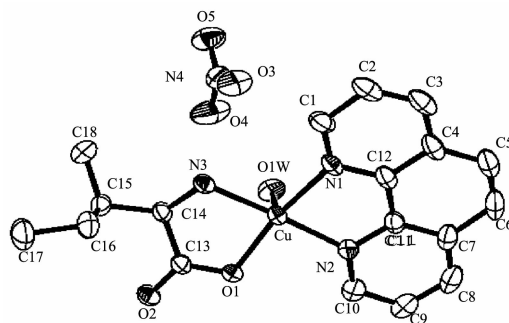


图 19 配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Ile})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ 的分子结构图

Fig.19 Molecular structure for complex $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Ile})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$

锥结构。以 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 制得的配合物, ClO_4^- 有时能弱配位位于分子轴向的顶点, 因此所形成的结构较为多变。以 CuCl_2 制得的芳胺-铜(II)- L - α -氨基酸配合物为变形四方锥结构, 且 Cl 有可能参与配位^[41-42]。

另外, L - α -氨基酸结构对配合物的结构也有一定影响。对于 L -Tyr、 L -Phe、 L -Trp、 L -Pro 和 L -His 等具有环侧链的 L - α -氨基酸配体, 由于侧链上的芳环具有较大的空间位阻, 不利于在分子轴向的两个顶点同时有水或者阴离子参与配位而通常形成配位数为 5 的四方锥构型(图 20, 21), 而侧链位阻较小的 L - α -氨基酸配体有可能形成中心铜(II)离子配位数为 6 的结构(图 9, 10)或一维链状结构(图 14, 15)。对于含有 2 个羧基的 L -Glu 和 L -Asp, 由于具有相对较多的配位原子, 有可能形成一维链状或二维网状结构(图 11, 17)。

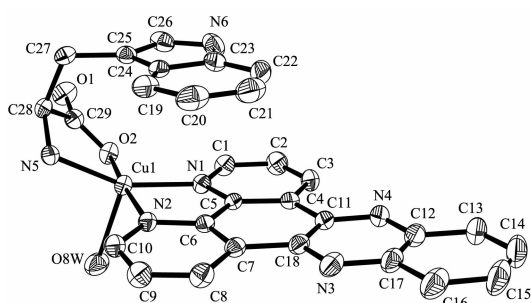


图 20 配合物 $[\text{Cu}(\text{DPPZ})(L\text{-Trp})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ 的分子结构

Fig.20 Molecular structure for complex

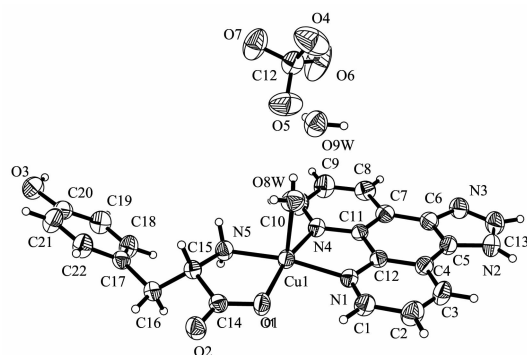
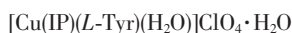


图 21 配合物 $[\text{Cu}(\text{IP})(L\text{-Tyr})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的分子结构

Fig.21 Molecular structure for complex



2 芳胺-铜(II)- L - α -氨基酸配合物的应用

研究三元芳胺-铜(II)- L - α -氨基酸配合物不仅具有理论意义, 而且具有广泛的实际应用价值。这类配

合物可作为化学核酸酶、SOD 模拟物及植物生长抗逆增产剂等。

2.1 化学核酸酶

化学核酸酶可用于探测 DNA 结构及癌症治疗等, 通过研究金属配合物与 DNA 的作用, 对设计、合成新型化学核酸酶有重要意义。

2002 年, Chikira 等^[83]通过 ESR 谱研究了系列三元邻菲咯啉-铜(II)- L - α -氨基酸配合物与 DNA 的作用, 并且揭示了这些配合物与 DNA 具有几种不同的作用模式。第一种是当配合物的 $g_{\parallel}$ 轴与 DNA 的双螺旋轴几乎平行时, 表明配合物分子中邻菲咯啉芳环以插入的方式与 DNA 结合; 并且由于联二吡啶相关铜配合物没有这种插入作用, 表明邻菲咯啉分子芳环对于插入作用起关键作用。第二种是配合物与 DNA 以非插入模式结合, 且其中又有两种情况, 一种是以 DNA 分子上的某些基团 (碱基或磷酸盐) 取代配合物分子中的配体 L - α -氨基酸而相互结合, 另一种是配合物分子中 L - α -氨基酸并未被取代, 仍然以三元配合物的形式与 DNA 作用, 且与 DNA 结合的自由能变化相当或大于插入作用模式的自由能变化值, 则配合物分子以邻菲咯啉芳环与 DNA 小沟结合。揭示了 L - α -氨基酸侧链大小、形状及极性对这些作用模式有重要影响。另外, 他们研究了在 H_2O_2 存在下这些配合物对 DNA 的切割作用, 并提出作用机制与配合物 $\text{Cu}(\text{phen})_2^{2+}$ 的类似。

2003 年, 本课题组与李红等^[84-85]合作通过电化学实验方法研究了配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(L\text{-Met})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Cu}(\text{phen})(L\text{-Leu})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 及 $[\text{Cu}(\text{TATP})(L\text{-phe})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 与 DNA 的相互作用。发现当把 CT-DNA 加入到配合物溶液中时, 配合物的氧化还原电流明显降低, $E^{\ominus}$ 发生轻微的正移, 扩散系数会减小(图 22), 表明配合物与 DNA 发生了相互作用。通过 UV-Vis、荧光光谱、粘度测定等方法进一步揭示了这些配合物可能通过插入方式与 CT-DNA 结合。而且发现在还原剂 Vitamin C 及 H_2O_2 存在的条件下, 配合物 $[\text{Cu}(\text{TATP})(L\text{-Phe})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 可以通过羟基自由基机理切割 pBR322 DNA (图 23)。

2004 年, 郭子健课题组^[69]通过 UV-Vis、荧光光谱、CD 光谱及凝胶电泳法等方法研究了配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(L\text{-Thr})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ 与 DNA 的相互作用。CD 光谱(图 24)研究表明, 随着配合物增加, 275 与 245 nm 处的峰强度都增强, 推测这种现象可能与配合物对

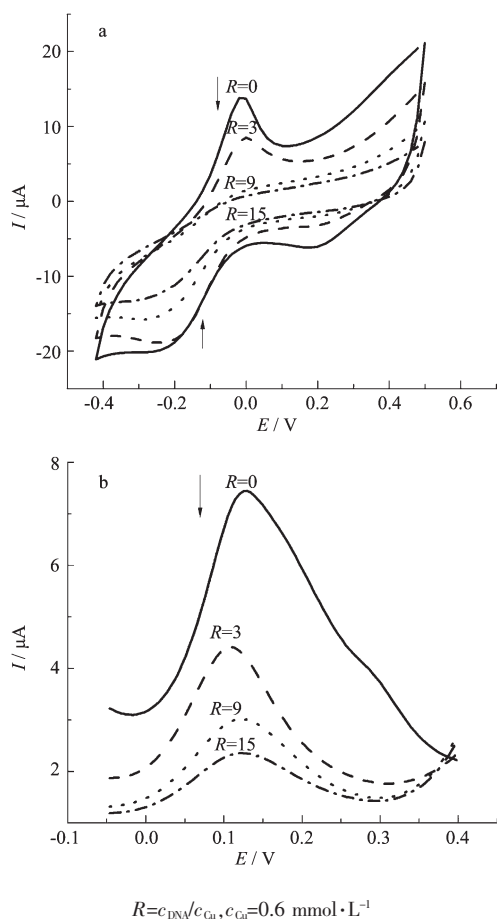
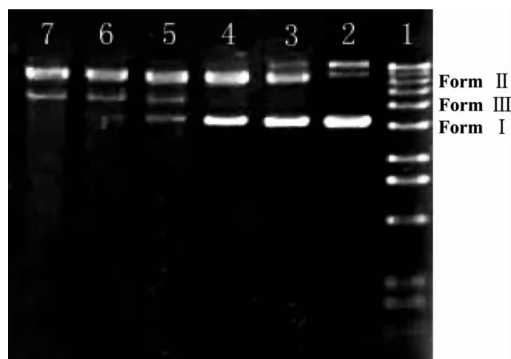


图 22 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Leu})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 在不同 DNA 浓度下的循环伏安图(a)和微分脉冲伏安图(b)

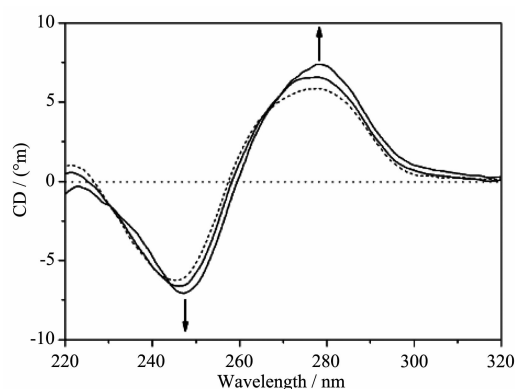
Fig.22 Cyclic voltammograms (a) and differential pulse voltammograms (b) of $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Leu})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ as a function of DNA



$c_{\text{H}_2\text{O}_2} : c_{\text{ascorbate}} : c_{\text{Cu}} = 50 : 50 : 1$, Lane: (1) Mark, (2) DNA alone, $c_{\text{Cu}} = 1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (3)~(7) DNA+ Cu^{2+} ($c_{\text{Cu}} = 2, 5, 10, 20, 30 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

图 23 在 H_2O_2 和抗坏血酸存在下, $[\text{Cu}(\text{TATP})(\text{L-Phe})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 对 pBR322 DNA 的切割作用

Fig.23 Electrophoretic separations of pBR322 DNA induced by $[\text{Cu}(\text{TATP})(\text{L-Phe})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ in the presence of H_2O_2 and ascorbate



CT-DNA ($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in the absence (---) and presence (—) of $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ at $1/R$ ($c_{\text{Cu complex}}/c_{\text{DNA}}$ value of 0.2 and 0.4)

图 24 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ 与 DNA 的相互作用的 CD 光谱

Fig.24 CD spectra of the interaction between $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ and CT-DNA

DNA 插入作用有关,与 UV-Vis 及荧光光谱方法研究结果一致。

近年来,本课题组^[56-57,66,87-89]通过电子吸收光谱、荧光光谱、粘度测定及凝胶电泳等方法研究了系列三元芳胺-铜(II)-L-α-氨基酸配合物与 DNA 之间的相互作用。结果表明,作用强度随芳胺芳环增大而增强,随配合物空间位阻的增大而减小,由此推测这些配合物可能以插入或部分插入方式与 DNA 作用。此外,通过凝胶电泳实验,发现配合物在存在还原剂抗坏血酸而没有 H_2O_2 条件下也能够切割 DNA,推测这种作用可能与配合物具有 SOD 活性^[53],通过氧化还原反应生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)进而氧化切割 DNA 有关^[63]。并且发现配合物与 DNA 的结合能力越强,其切割 DNA 的活性越大^[88]。

Chakravarty 等^[37-43]应用 DNA 热变性实验研究了系列三元芳胺-铜(II)-L-α-氨基酸配合物与 DNA 的相互作用。发现配合物与 DNA 作用后,使 DNA 熔点升高了 $1.6 \sim 5^\circ\text{C}$,且在 L-α-氨基酸相同的条件下,芳胺配体芳环面积越大配合物 ΔT_m 升高越多,由此推测配合物可能以插入方式与 DNA 作用。此外,基于芳胺配体 dpq、DPPZ 及 L-α-氨基酸配体 L-Arg、L-Trp、L-Lys 都是光敏剂,该课题组用光诱导切割试验研究了配合物光诱导切割 DNA 的活性,发现在不需要还原剂存在的条件下,配合物通过氧化还原反应生成单线态氧($^1\text{O}_2$)氧化切割 DNA。同时发现,对于芳胺及 L-α-氨基酸都是光敏剂所形成的双光敏剂配合物的光诱导切割活性比 L-α-氨基酸是非光敏剂

所形成的单光敏剂的配合物要强,具有较小芳环的 bipy 的配合物不具有光诱导切割活性。另外,研究发现配合物与 DNA 的相互作用愈强则其光诱导切割 DNA 的活性越强,表明光诱导切割 DNA 作用也可能与配合物对 DNA 的插入作用有关。

Chetana 等^[34-36]应用凝胶电泳实验研究了一系列三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物对 DNA 的切割作用。并且通过研究配合物 $[\text{Cu}(\text{dpq})(\text{L-Ala})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ 与 DNA 的相互作用探索了切割作用机理,提出这些配合物切割 DNA 螺旋结构除与羟基自由基有关外,还可能涉及到超氧阴离子自由基,与本课题组所得结果一致。

此外,周建良^[72]、宋昭凤^[79]、张志军^[90]、张芳^[91]等课题组分别通过电子吸收光谱、荧光光谱、粘度法和电化学等方法研究了系列三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物与 DNA 的相互作用,结果表明这些配合物通过非经典插入模式或部分插入模式与 DNA 作用。

2.2 模拟 SOD

超氧化物歧化酶(SOD)能清除超氧阴离子自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$),在抗衰老、消炎、防止辐射损伤以及对抗心血管系统疾病等方面也有良好的应用前景,因此对可作为 SOD 模拟物的芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物进行 SOD 活性研究具有重要意义。

本课题组^[50-51,53-54,58,61,64,66,92]在研究三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物的 SOD 活性方面做了大量工作。发现具有变形四方锥结构的系列配合物在 $0.2 \sim 0.9 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内对 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的抑制率达到 50% 以上,配合物 $[\text{Cu}(\text{TATP})(\text{L-Val})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Cu}(\text{TATP})(\text{L-Arg})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Cu}(\text{TATP})(\text{L-Ser})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ 、 $[\text{Cu}(\text{TATP})(\text{L-Tyr})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 对应的 K_0 值分别为 $3.21 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $1.77 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $0.68 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $0.57 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$,表明这些配合物具有良好的超氧化物歧化酶(SOD)活性。并且发现,这些具有变形四方锥结构配合物比文献^[93-94]报道的变形四边形结构配合物 SOD 活性要高(文献中两个平面四边形配合物的 IC_{50} 值分别为 175 和 $5.86 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),这归因于三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物分子的变形四方锥结构与天然 SOD 活性中心的变形四方锥构型相似,具有一个柔性的配位环境,Cu(II)变形四方锥配位结构与 Cu(I)变形四面体配位结构间容易相互转化,氧还循环容易进行,从而能较快地催化 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 歧化。另外,还发现侧链较小(空间位阻小)的 *L*- α -氨基酸及具有带正电荷胍基的

L-Arg 侧链的配合物具有较高的 SOD 活性。这些研究结果对设计、合成新型 SOD 模拟物有重要意义。

2.3 植物生长抗逆增产剂

本课题组研究了部分三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物对水稻幼苗及玉米幼苗抗盐胁迫性的影响^[66,95,96]。研究结果表明^[66,95],在中度盐害的情况下,用这些配合物水溶液对玉米浸种,八叶期后对幼苗的生理生化指标进行检测,发现生物量提高了 31.95%~39.34%(鲜重)和 32.12%~48.76%(干重),叶绿素含量提高了 3.25%~8.52%,生物体内 SOD 活性提高了 37.78%~46.99%,表明这些配合物能有效抑制玉米幼苗所受的盐害胁迫作用;同时发现不同配合物作用的适宜浓度不同,如配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Leu})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 较高浓度($0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)处理效果较低浓度下($0.1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)效果要好,而配合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{L-Met})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作用效果相反,表明这种生物活性与配合物分子结构有关。另外,本课题组^[96]研究中等盐害胁迫条件下三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物对水稻幼苗生物量及 SOD 活性的影响也得到了类似的结果。目前,本课题组还正在进行有关这类配合物对作物抗干旱、抗水涝的作用及相关机理研究。

3 研究展望

长期以来,人们在三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸型配合物合成、结构表征、溶液中的稳定性及其与 DNA 相互作用和 SOD 活性研究等方面做了大量工作,并且近几年来对这类配合物的其它功能性方面,例如对作物抗逆和抗菌作用等方面的研究等也逐渐得到了人们的重视,然而还有许多工作有待于进一步研究。我们认为未来的研究将着重于:(1)进一步探索三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸型配合物与 DNA 的选择性识别作用机理及断裂机理,为设计、合成新型化学核酸酶提供科学依据;(2)研究三元芳胺-铜(II)-*L*- α -氨基酸配合物的抗菌活性,并探索其作用机理;(3)在研究这类配合物 SOD 活性基础上,进一步研究配合物对作物抗逆(抗盐、抗旱等)性影响,并揭示其抗逆增产作用机制,为研制新型植物生长抗逆增长剂提供科学依据。

参考文献:

[1] LIAO Zhan-Ru(廖展如), ZHANG Yi-Sheng(张以胜), LE

- Xue-Yi(乐学义). *Studies of Trace Elements and Health (Weiliang Yuansu Yu Jiankang Yanjiu)*, **1988**,**9**(4):6-10
- [2] Sugimori T, Masuda T, Ohata N, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**(4):576-583
- [3] Devereux M, McCann M, O' Shea D, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2004**,**98**(6):1023-1031
- [4] Devereux M, O'Shea D, Kellett A, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2007**,**101**(6):881-892
- [5] El-Sherif A A, Jeragh B J A. *Spectrochim. Acta Part A*, **2007**, **68A**(3):877-882
- [6] Eichhorn G L. *Inorganic Biochemistry*. Amsterdam: Elsevier, **1973**.
- [7] Sigel H. *Metal Ions in Biological Systems*. New York: Marcel Dekker, **1973**.
- [8] Malik G S, Singh S P, Tandon J P. *Monatshefte fuer Chemie*, **1979**,**110**(1):149-155
- [9] Fischer B E, Sigel H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**,**102**(9):2998-3008
- [10] CHEN Rong-Ti(陈荣梯), LIN Hua-Kuan(林华宽), GU Zong-Xin(古宗信). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **1985**,**1**:13-20
- [11] CHEN Rong-Ti(陈荣梯), LIN Hua-Kuan(林华宽). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **1986**,**44**(5):449-454
- [12] CHEN Rong-Ti(陈荣梯), LIN Hua-Kuan(林华宽), LIU Heng-Qian(刘恒潜). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **1986**,**44**(4):424-426
- [13] Chen Y T, Lin H K, Zhu J Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.:* *Inorg. Chem.*, **1990**,**11**:3445-3447
- [14] Shoukry A A. *Trans. Metal Chem.*, **2005**,**30**(7):814-827
- [15] Prasad K, Mohan M S. *J. Coord. Chem.*, **1987**,**16**(1):1-7
- [16] Prasad K, Rao A K, Mohan M S. *J. Coord. Chem.*, **1987**,**16**(3):251-262
- [17] Shoukry M M, Khairy E M, El-Sherif A A. *Trans. Metal Chem.*, **2002**,**27**(6):656-664
- [18] El-Sherif A A. *J. Solution Chem.*, **2010**,**39**(1):131-150
- [19] El-Sherif A A, Shoukry M M. *Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectr.*, **2007**,**66**(3):691-700
- [20] Yamauchi O, Odani A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**,**107**(21):5938-5945
- [21] Kwik W L, Ang K P, Chen G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1980**, **42**(2):303-313
- [22] Sugimori T, Masuda H, Yamauchi O. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**,**67**(1):131-137
- [23] Masuda H, Sugimori T, Odani A, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1991**,**180**(1):73-79
- [24] Yamauchi O, Odani A, Masuda H. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 198-200:749-761
- [25] Sugimori T, Masuda H, Ohata N, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**(4):576-583
- [26] Zhang F, Yajima T, Masuda H, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**(25):5777-5784
- [27] Yajima T, Takamido R, Shimazaki Y, et al. *Dalton Trans.*, **2007**,**3**:299-307
- [28] Yamauchi O, Odani A, Kohzuma T, et al. *Inorg. Chem.*, **1989**, **28**(22):4066-4068
- [29] Antolini L, Marcotrigiano G, Menabue L, et al. *Inorg. Chem.*, **1982**,**21**(6):2263-2267
- [30] Antolini L, Marcotrigiano G, Menabue L, et al. *Inorg. Chem.*, **1983**,**22**(1):141-145
- [31] Antolini L, Marcotrigiano G, Menabue L, et al. *Inorg. Chem.*, **1985**,**24**(22):3621-3626
- [32] Antolini L, Battaglia L P, Bonamartini Corradi A, et al. *Inorg. Chem.*, **1986**,**25**(16):2901-2904
- [33] Aoki K, Yamazaki H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**,**8**:2017-2021
- [34] Rao R, Patra A K, Chetana P R. *Polyhedron*, **2008**,**27**(5):1343-1352
- [35] Chetana P R, Rao R, Roy M, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, **362**(13):4692-4698
- [36] Rao R, Patra A, Chetana P R. *Polyhedron*, **2007**,**26**(18):5331-5338
- [37] Patra A K, Dhar S, Nethaji M, et al. *Chem. Commun.*, **2003**,**13**:1562-1563
- [38] Patra A K, Dhar S, Nethaji M, et al. *Dalton Trans.*, **2005**,**5**:896-902
- [39] Patra A K, Bhowmick T, Ramakumar S, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**(22):9030-9032
- [40] Patra A K, Bhowmick T, Ramakumar S, et al. *Dalton Trans.*, **2008**,**48**:6966-6976
- [41] Patra A K, Roy S, Chakravarty A R. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**,**362**(5):1591-1599
- [42] Patra A K, Bhowmick T, Roy S, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**(7):2932-2943
- [43] Patra A K, Nethaji M, Chakravarty A R. *Dalton Trans.*, **2005**, **16**:2798-2804
- [44] Sgarabotto P, Bisceglie F, Pelosi G, et al. *Polyhedron*, **1999**, **18**(19):2505-2510
- [45] Su C C, Tai T Y, Wu S P, et al. *Polyhedron*, **1999**,**18**(18):2361-2368
- [46] ZHOU Xiao-Hua(周晓华), LE Xue-Yi(乐学义), LI Ming-Hua(李明华). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2000**,**21**(5):681-682
- [47] LIU Xiao-Ping(刘小平), YANG Chi(杨迟), LE Xue-Yi(乐学义), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(10):1085-1089
- [48] CHEN Shi(陈实), LE Xue-Yi(乐学义), ZHOU Xiao-Hua

- (周晓华), et al. *Chem. Bull. (Huaxue Tongbao)*, **2004**, **67**(6): 461-464
- [49] ZHOU Xiao-Hua (周晓华), LE Xue-Yi (乐学义), LI Ming-Hua (李明华). *Chem. Bull. (Huaxue Tongbao)*, **2001**, **64**(1): 48-49
- [50] LIAO Sheng-Rong (廖升荣), LE Xue-Yi (乐学义), LU Qi-Ming (卢其明), et al. *J. South China Agric. Univ.: Nat. Sci. Ed. (Huanan Nongye Daxue Xuebao: Ziran Kexue Ban)*, **2006**, **27**(3): 122-124
- [51] LIAO Sheng-Rong (廖升荣), LE Xue-Yi (乐学义), LIN Qing-Bin (林庆斌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(2): 203-206
- [52] LE Xue-Yi (乐学义), CHEN Shi (陈实). *Chin. J. Synth. Chem. (Hecheng Huaxue)*, **2001**, **9**(6): 531-533
- [53] GU Qin (古琴), LE Xue-Yi (乐学义), LIN Qing-Bin (林庆斌), et al. *Chinese J. Chem. (Zhongguo Huaxue)*, **2007**, **25**(6): 791-796
- [54] GU Qin (古琴), LIAO Sheng-Rong (廖升荣), LU Qi-Ming (卢其明), et al. *Chem. Res. Appl. (Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **2006**, **18**(1): 76-79
- [55] LE Xue-Yi (乐学义), TONG Ming-Liang (童明良), FU Yin-Lian (付银莲), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2002**, **60**(2): 367-371
- [56] SONG Zhi-Jun (宋智君), LE Xue-Yi (乐学义), LI Hong (李红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(4): 527-530
- [57] Le X Y, Gu Q, Song Z J, et al. *J. Coord. Chem.*, **2007**, **60**(13): 1359-1371
- [58] Le X Y, Liao S R, Liu X P, et al. *J. Coord. Chem.*, **2006**, **59**(9): 985-995
- [59] Zhou X Y, Le X Y, Chen S. *J. Coord. Chem.*, **2005**, **58**(12): 993-1001
- [60] LIN Qing-Bin (林庆斌), LE Xue-Yi (乐学义), XIONG Ya-Hong (熊亚红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(11): 2080-2084
- [61] GU Qin (古琴), LIN Qing-Bin (林庆斌), LE Xue-Yi (乐学义). *Chem. Bull. (Huaxue Tongbao)*, **2007**, **70**(6): 450-455
- [62] Le X Y, Zhou X Y, Song Z J, et al. *J. Coord. Chem.*, **2003**, **56**(10): 861-867
- [63] Gu Q, Lin Q B, Liu Y J, et al. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **2008**, **24**(4): 401-406
- [64] LIN Qing-Bin (林庆斌), DING Yang (丁杨), GU Qin (古琴), et al. *Chem. Res. (Huaxue Yanjiu)*, **2007**, **18**(1): 5-8
- [65] Zhou X H, Yang C, Le X Y, et al. *J. Coord. Chem.*, **2004**, **57**(5): 401-409
- [66] LIAO Sheng-Rong (廖升荣), REN Xiang-Xiang (任祥祥), MAO Xiao-Yun (毛小云), et al. *Chinese Agric. Sci. Bull. (Zhongguo Nongxue Tongbao)*, **2008**, **24**(6): 237-242
- [67] Kwik W L, Ang K P. *Trans. Met. Chem.*, **1985**, **10**(2): 50-54
- [68] Abdel-Rahman L H, Battaglia L P, Mahmoud, M R. *Polyhedron*, **1996**, **15**(2): 327-334
- [69] Zhang S C, Zhu Y G, Tu C, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, **98**(12): 2099-2106
- [70] Lu L P, Zhu M L, Yang P. *Acta Cryst. Section C: Cryst. Struct. Commun.*, **2004**, **C60**(1): m21-m23
- [71] Subramanian P S, Suresh E, Dastidar P, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**(17): 4291-4301
- [72] ZHOU Jian-Liang (周建良), CHUN Xiao-Gai (春晓改), ZHOU Lin-Jiao (周琳娇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(4): 645-650
- [73] Xu G J, Kou Y Y, Feng L, et al. *Appl. Organometal. Chem.*, **2006**, **20**(5): 351-356
- [74] Emanuel N A, Bhattacharya P K. *Polyhedron*, **1987**, **6**(5): 845-848
- [75] Hu N H, Aoki K, Yamazaki H. *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, **163**(1): 105-113
- [76] Martin-Polo J J, Driessen W L, Cervantes-Lee F, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **1995**, **59**(1): 53-62
- [77] Solans X, Ruiz-Ramirez L, Martinez A, et al. *Acta Cryst. Section C: Cryst. Struct. Commun.*, **1988**, **C44**(4): 628-31
- [78] Estrader M, Diaz C, Ribas J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, **361**(14/15): 3963-3969
- [79] SONG Zhao-Feng (宋昭凤), XIAO Xiao-Ming (肖小明), ZHU Yan-Hua (朱艳华). *Chin. J. Spectrosc. Lab. (Guangpu Shiyanshi)*, **2005**, **24**(4): 722-724
- [80] ZHOU Xiao-Hua (周晓华), CHEN Shi (陈实), HUANG He (黄鹤), et al. *J. South China Agriculture Univ.: Nat. Sci. Ed. (Huanan Nongye Daxue Xuebao: Ziran Kexue Ban)*, **2004**, **25**(2): 115-117
- [81] ZHOU Xiao-Hua (周晓华), LI Ming-Hua (李明华), LE Xue-Yi (乐学义). *Chin. J. Syn. Chem. (Hecheng Huaxue)*, **1999**, **7**(2): 213-215
- [82] ZHOU Xiao-Hua (周晓华), CHEN Shi (陈实), HUANG He (黄鹤), et al. *Chin. J. Syn. Chem. (Hecheng Huaxue)*, **2003**, **11**(6): 503-506
- [83] Chikira M, Tomizawa Y, Fukita D, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2002**, **89**(3/4): 163-173
- [84] LI Hong (李红), LE Xue-Yi (乐学义), JI Liang-Nian (计亮年), et al. *Chem. Bull. (Huaxue Tongbao)*, **2003**, **66**(12): 847-850
- [85] LI Hong (李红), LE Xue-Yi (乐学义), WU Jian-Zhong (吴建中), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2003**, **61**(2): 245-250
- [86] Li H, Le X Y, Pang D W, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2005**, **99**(11): 2240-2247
- [87] GU Qin (古琴), REN Xiang-Xiang (任祥祥), LE Xue-Yi

- (乐学义). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(6):1068-1072
- [88]GU Qin(古琴), REN Xiang-Xiang(任祥祥), LE Xue-Yi(乐学义). *Chem. Bull. (Huaxue Tongbao)*, **2009**, **72**(9):809-814
- [89]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
- [90]ZHANG Zhi-Jun(张志军), LI Xi(李曦), HAO Li(郝莉), et al. *J Huazhong Normal Univ.: Nat. Sci. Ed. (Huazhong Shifan Daxue Xuebao: Ziran Kexue Ban)*, **2008**, **42**(3):409-414
- [91]ZHANG Fang(张芳), ZHANG Qian-Qian(张前前), ZHU Chen-Jian(祝陈坚), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal. (Guangpu Yu Guangpu Fenxi)*, **2005**, **25**(9):1439-1442
- [92]REN Xiang-Xiang(任祥祥), DING Yang(丁杨), LIN Qing-Bin(林庆斌), et al. *Chem. Res. & Appl. (Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **2008**, **20**(11):4540-4541
- [93]Casanova J, Alzuet G, Ferrer S, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, **304**(2):170-177
- [94]Patel R N. *Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectr.*, **2004**, **60**(10):2201-2208
- [95]LIAO Sheng-Rong(廖升荣), MAO Xiao-Yun(毛小云), ZHANG Zhao-Qi(张昭其), et al. *Chin. J. Soil Sci. (Turang Tongbao)*, **2007**, **38**(5):962-965
- [96]LIN Qing-Bin(林庆斌), DING Yang(丁杨), WANG Hai-Bo(王海波), et al. *Chin. J. Soil Sci. (Turang Tongbao)*, **2009**, **40**(5):1163-1166