

[Ru(phen)₂(H₂bbim)](PF₆)₂ 配合物的阴离子识别研究

崔 英^{*,1,2} 叶保辉² 陈任宏¹ 牛艳丽² 钟永瑞²

(¹ 广东食品药品职业学院药学系, 广州 510520)

(² 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要: 利用紫外-可见吸收光谱和核磁研究了[Ru(phen)₂(H₂bbim)](PF₆)₂ 配合物与 Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, OAc⁻ 和 F⁻ 离子之间的作用。结果表明 OAc⁻ 和 F⁻ 可以使该配合物苯并咪唑上的质子逐步脱去, 相应的溶液颜色由黄色变为橙棕色, 最后变为紫色。因此该配合物可以对阴离子实现目视识别。

关键词: 阴离子识别; 去质子; 氢键

中图分类号: O614.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)04-0725-06

Anion Recognition Properties of Complex [Ru(phen)₂(H₂bbim)](PF₆)₂

CUI Ying^{*,1,2} YE Bao-Hui² CHEN Ren-Hong¹ NIU Yan-Li² ZHONG Yong-Rui²

(¹Department of Pharmacy, Guangdong Food and Drug Vocational College, Guangzhou 510520, China)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Interactions between the complex [Ru(phen)₂(H₂bbim)](PF₆)₂ and Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, OAc⁻ or F⁻ anion were studied by UV-Vis and ¹H NMR spectra. A systematic investigation shows that stepwise deprotonation of the two N-H fragments occurs when OAc⁻ or F⁻ exists, resulting in color change from yellow to orange brown to purple, which can be distinguished by naked-eye.

Key words: anion-selected recognition; deprotonation; hydrogen bonding

钌多吡啶金属配合物具有丰富的光物理、光化学及电化学性质, 这些性质也引起了化学工作者极大的兴趣^[1-3]。大部分工作集中在类似于母体配合物[Ru(phen)₃]²⁺及[Ru(bpy)₃]²⁺的研究, 对 phen(邻菲咯啉)或 bpy(2,2'-联吡啶)进行修饰或替换合成了一系列八面体钌多吡啶配合物, 它们结构各异, 性能良好并呈现出广阔应用前景^[4-10]。但是以 2,2'-联吡啶和邻菲咯啉为辅助配体的钌配合物与阴离子的识别作用研究较少, 国内研究的阴离子识别剂大都是脲、胺、吡咯等有机物^[11-18]。本组曾经报道了[Ru(bpy)₂(H₂biim)](PF₆)₂(**a**)^[19]、[Ru(bpy)₂(H₂bbim)](PF₆)₂(**b**)^[20]两种以 2,2'-联吡啶为辅助配体的 Ru-H₂biim (H₂bbim) 阴离子识别剂, 它们对 OAc⁻ 和 F⁻ 有很好的识别作用。

本文以 Ru-phen 为传感器的发色团, 合成了 [Ru(phen)₂(H₂bbim)](PF₆)₂ (**1**)。系统研究了 [Ru(bpy)₂(H₂bbim)](PF₆)₂ (**1**) 和各种阴离子如 Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, OAc⁻ 和 F⁻ 在溶液状态下的氢键作用及质子转移。由于阴离子的碱性不同, H₂bbim 与阴离子的氢键强弱不同导致不同的颜色变化, 特别是 OAc⁻ 和 F⁻ 可以使配合物溶液颜色由黄色变为橙棕色最终变为紫色, 因此它是一种可以目视区分阴离子的识别剂。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用均为分析纯试剂, 使用前未经预处理。

收稿日期: 2010-09-17。收修改稿日期: 2010-11-11。

国家自然科学基金(No.20771104, 20371052)和广东省医学科学技术研究基金(No.B2009040)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: cuiy@gdzy.edu.cn

$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 昆明贵金属研究所; 邻菲咯啉, 上海试剂一厂; 氯化锂, 氢氧化钠, 乙二醛, 各种有机溶剂均购自广州化学试剂厂; KPF_6 , Alfa Aesar 公司。

电子吸收光谱用 Shimadzu UV-3150 紫外可见光谱仪记录; 红外光谱用 KBr 压片, 在 Shimadzu IR Prestige-21 (4 000~400 cm^{-1}) 红外光谱仪上测定, 核磁共振波谱用 Varian Mercury-Plus 300MHz 核磁共振波谱仪记录, 以 TMS 为基准给出所有的化学位移; 电喷雾质谱 (ESI-MS) 用 Finnigan MAT-LCQ (美国) 电喷雾质谱仪记录, 选用乙腈作流动相。元素分析 (C、H、N) 用 Elementar Vario EL 元素分析仪测定。

1.2 合成和表征

2,2'-苯并咪唑 (H_2bbim) 和 $\text{cis}[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 参照文献方法合成^[21-22]。

$[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{bbim})](\text{PF}_6)_2$ (**1**): 参照文献^[23], 称取 $\text{cis}[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol, 0.28 g) 溶于 30 mL $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (3:1, V/V) 中, 在 N_2 下回流 20 min, H_2bbim (0.7 mmol, 0.16 g) 加入进去, 继续回流 3 h。冷却到室温后抽滤, 滤液减压蒸去乙醇, 加入 1 mL 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液, 加入过量的 KPF_6 水溶液至没有沉淀产生, 抽滤, 用丙酮洗涤, 干燥, 得到红色固体, 产率, 75%。¹H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): 8.78 (d, $J=8.16$ Hz, 2H, phen), 8.70 (d, $J=8.32$ Hz, 2H, phen), 8.33 (t, 4H, phen), 8.32 (d, $J=4.81$ Hz, 2H, phen), 8.25 (d, $J=5.12$ Hz, 2H, phen), 7.87 and 7.84 (ABq, $J_{\text{AB}}=5.22$ Hz, 2H, phen), 7.78 and 7.75 (ABq, $J_{\text{AB}}=5.28$ Hz, 2H, phen), 7.78 (d, $J=5.37$ Hz, 2H, $\text{H}_2\text{bbim}-\text{H}_8$), 7.26 (t, 2H, $\text{H}_2\text{bbim}-\text{H}_7$), 6.83 (t, 2H, $\text{H}_2\text{bbim}-\text{H}_6$), 5.29 (d, $J=8.37$ Hz, 2H, $\text{H}_2\text{bbim}-\text{H}_5$), 14.1 (b, 2H, N-H)。IR (cm^{-1}): 3 400 (m, N-H), 3 062 (m, C-H), 1 954 (s, C-H), 1 595 (s, C=N), 1 425 (s, C-H), 1 385 (s, C-H), 839 (vs, C-H)。ESI-MS: $m/z=695.7[\text{M}-2\text{PF}_6\text{H}]^+$, 348.6 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$ 。Anal. Calcd. for $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{F}_{12}\text{N}_8\text{P}_2\text{Ru}$ (%): C 46.30, H 2.66, N 11.37。Found (%): C 46.19, H 2.52, N 11.35。

1.3 测试方法

总光谱滴定: 色谱纯乙腈, 四丁基铵盐: Bu_4NF , Bu_4NCl , Bu_4NBr , Bu_4NI , Bu_4NOAc , $\text{Bu}_4\text{NH}_2\text{SO}_4$, Bu_4NNO_3 , $\text{Bu}_4\text{NH}_2\text{PO}_4$ 购买于 Alfa Aesar 公司, 结合常数取平均值, 紫外滴定数据用 Origin 软件处理, 核磁滴定数据用 MestRe-C 软件处理。

紫外光谱: 在紫外可见光谱仪中, 1 cm 参比池中加入 3 mL 的 $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{bbim})](\text{PF}_6)_2$ (**1**) (50 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙腈溶液), 在 F⁻ 滴定实验中, 用微量注射

器每次加入 1 μL 或其倍数的 Bu_4NF (0.025 mol·L⁻¹ 乙腈溶液); 其他的阴离子实验中, 则每次加入 3 μL 或其倍数的四丁基铵盐 (5 mmol·L⁻¹ 乙腈溶液)。

核磁滴定: 核磁测试中以 $\text{DMSO}-d_6$ 作为溶剂, TMS 为内标; OAc^- 的滴定实验中, 15 μL 或其倍数的 Bu_4NOAc (0.05 mol·L⁻¹ 的 $\text{DMSO}-d_6$ 溶液) 滴入到 $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{bbim})](\text{PF}_6)_2$ (**1**) 的 $\text{DMSO}-d_6$ 溶液中 (7.5 mmol·L⁻¹); 而对于 F^- , 10 μL 或其倍数的 Bu_4NF (0.075 mol·L⁻¹ 的 $\text{DMSO}-d_6$ 溶液) 滴入到 $\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{bbim})(\text{PF}_6)_2$ (**1**) 的 $\text{DMSO}-d_6$ 溶液中 (7.5 mmol·L⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{bbim})](\text{PF}_6)_2$ (**1**) 与 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 和 OAc^- 的结合作用

尽管金属咪唑类化合物与阴离子的组装也取得了一些进展, 但主要是表现在固体状态和晶体工程中^[9-10], 他们主要是通过氢键作用力结合。在溶液当中的化学行为却研究的非常少。为了系统的研究这种外配位层受体 (second-sphere receptor) 与阴离子之间的作用, 本章中用 $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{bbim})](\text{PF}_6)_2$ (**1**) 作为传感器, 通过紫外和核磁光谱滴定实验研究它与各种阴离子在溶液当中的作用。

和 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{bbim})](\text{PF}_6)_2$ (**2**)^[20] 一样, H_2bbim 部分都是作为氢键的给体, 所以它们与阴离子的结合有着基本相同的作用。如图 1, 在向 25 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ **1** 的 CH_3CN 溶液中分别加入 5 倍量的阴离子, 可以看到 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 和 HSO_4^- 的加入并没有引起光谱的变化, MLCT (金属 Ru 到配体的跃迁) 峰仍然在 434 nm, 而 H_2PO_4^- 的加入则使峰值移动到了 445

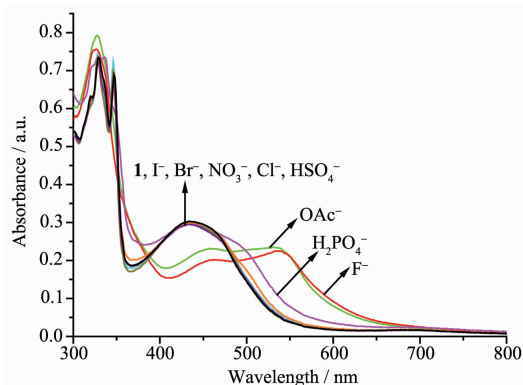
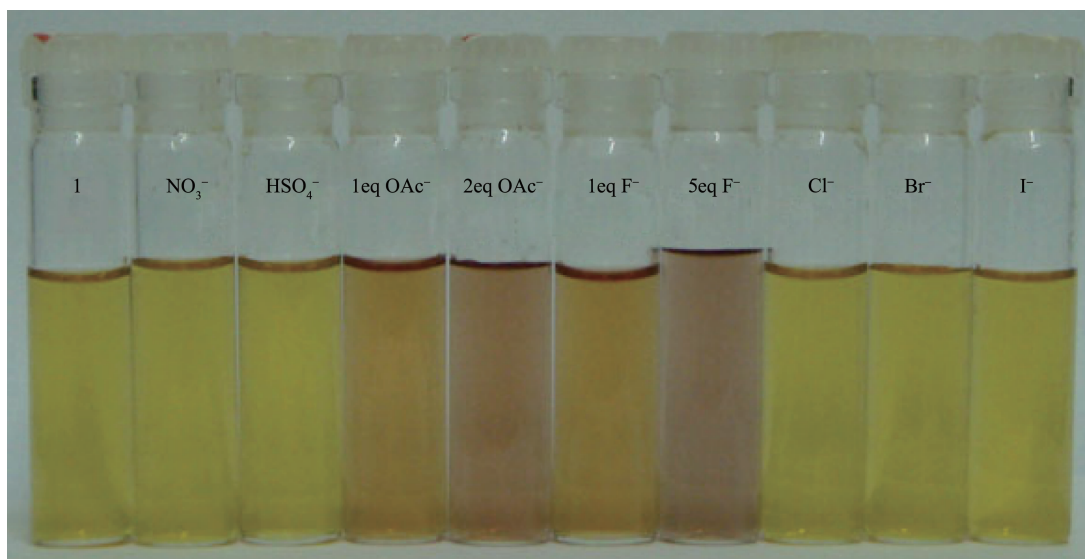


图 1 配合物 **1** (25 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙腈溶液) 与 5 倍不同阴离子的吸收光谱

Fig.1 UV-Vis spectra of complex **1** in MeCN solution (25 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) and in the presence of 5 equivalent of various anions

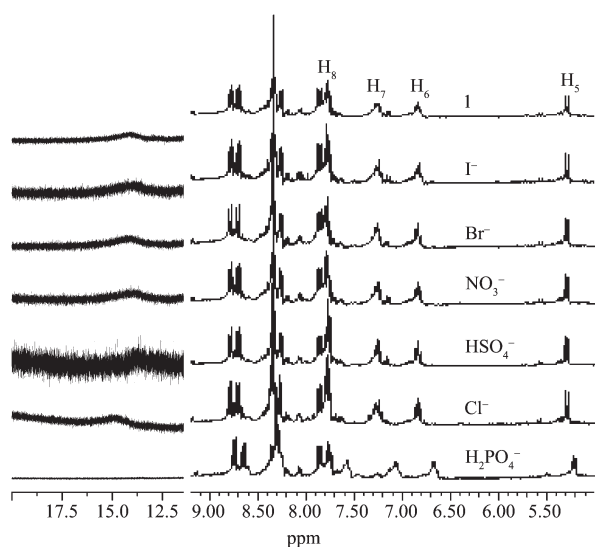
图2 **1** ($80 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙腈溶液) 中加入阴离子后的颜色变化Fig.2 Color changes observed for **1** ($80 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in MeCN solution and in the presence of the corresponding anions as tetrabutylammonium(TBA) salts

nm, 说明 H_2PO_4^- 与 **1** 有着明显的键合作用。同时 DMSO- d_6 溶剂中的 ^1H NMR 也表明当 Br^- , I^- , NO_3^- , HSO_4^- 加入 **1** 中并没有引起 Ru(II)- H_2bbim 上 N-H 化学位移的变化, 仍为 14.10 ppm 。而 Cl^- 的加入则使化学位移向低场移动到了 15.0 ppm , 如图 3 所示。据报道, 当主体分子形成氢键后, 质子处于强电负性的 2 个原子的电子云中, 其周围的电荷密度增加, 导致拉电子能力增强, 但核外电子的运动受到

氢键的进一步约束, 这种电子运动受阻又使其电荷密度降低, 净结果, 质子形成氢键后由于周围有效电子云密度降低而去屏蔽, 信号向低场移动^[24-25]或者衰减, 因此可以断定 Cl^- 和 **1** 之间存在有氢键作用。 H_2PO_4^- 、 OAc^- 和 F^- 的加入则使 N-H 的信号消失, 同时 H_2bbim 中 C-H 的化学位移都向高场移动(图 5, 9), 说明它们与 **1** 之间存在着更强的氢键作用。

图 1, 2 显示加入 OAc^- 和 F^- , 光谱分别移到了 531 和 537 nm , 溶液颜色由黄色变为紫色。为了更清楚的了解 **1** 与 OAc^- 之间的作用力, 也为了与 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{bbim})](\text{PF}_6)_2$ (**b**) 有一个比较和区分, 做了 OAc^- 与 **1** 的紫外滴定, 如图 4。从图中可以看出加入 OAc^- 后溶液中出现了 2 个新的吸收峰, 所以可以把这个反应过程分为 2 个步骤: 在加入 1 倍量 OAc^- 的过程中, MLCT 跃迁所对应的 434 nm 的峰逐渐减小, 而 494 nm 的峰出现并且逐渐增大。随着 OAc^- 的继续加入 494 nm 的峰逐渐减小 530 nm 的新峰出现并逐渐增大, 当加入 OAc^- 达到 2 倍量时, 紫外光谱不再变化。溶液的颜色变化为黄色-橙棕色-紫色, 可以目视检测。核磁滴定变化和紫外光谱变化一致, 加入 OAc^- 达到 2 倍量时位移不再变化, H_2bbim 上 H_5 , H_6 , H_7 和 H_8 的化学位移向高场分别移动了 $0.20, 0.49, 0.54$ 和 0.36 ppm , 如图 5。

这种变化和 **b** 类似, 所以猜测 2 个过程分别对应 H_2bbim 脱去 1 个和 2 个质子。图 6 显示, 加入 1 倍量的 OAc^- 与加入 1 倍量的 NaOH 比较, 紫外和核

图3 DMSO- d_6 中 **1** ($7.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 以及加入 1 倍量不同阴离子的核磁共振谱Fig.3 ^1H NMR spectra of **1** ($7.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) in DMSO- d_6 in the absence and presence of 1 equivalent of anions

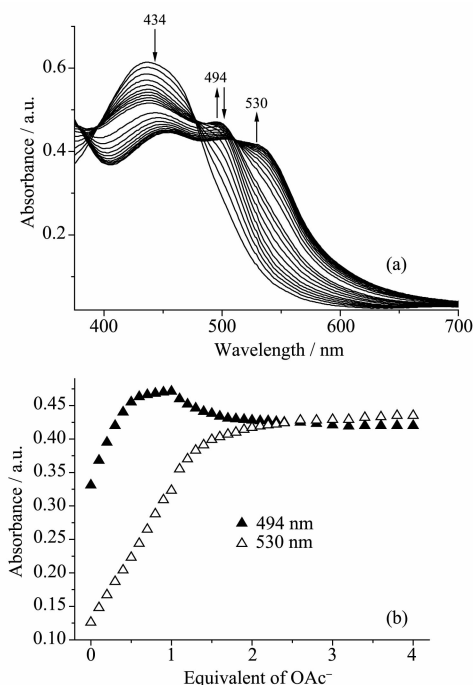


图 4 (a) 0~4 倍量的 OAc^- 加入到 **1** ($50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的乙腈溶液中的紫外滴定图, (b) 加入 OAc^- 的当量数对应 494 和 530 nm 的吸光度

Fig.4 (a) UV-Vis titration of **1** in MeCN solution ($50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) upon addition of 0 to 4 equivalent of Bu_4NOAc , (b) Absorbances at 494 and 530 nm versus equivalent of OAc^- anion

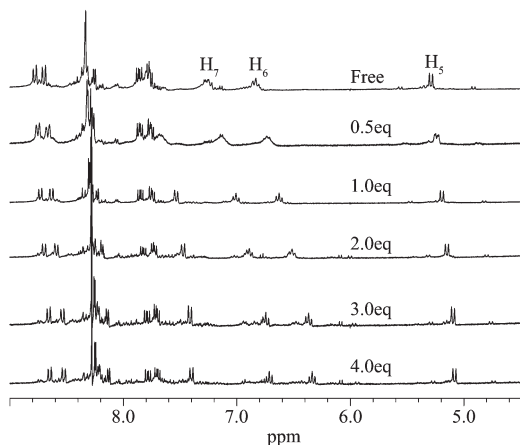


图 5 DMSO-d_6 中 OAc^- 对 **1** ($7.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的核磁滴定图

Fig.5 ^1H NMR titration of **1** ($7.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) in DMSO-d_6 with OAc^- anion

磁都吻合的非常好, 可以证明 OAc^- 与 **1** 形成氢键并且使配合物 **1** 脱去了 1 个质子。

同样的方法也可以证明继续加入 OAc^- 到 2 倍量后第 2 个质子被脱去, 如图 7。脱质子过程中紫外光谱红移主要是因为 H_2bbim 脱去质子后, 配体的 σ 给电子能力增强^[26], 钌中心的电子云密度增大, 减

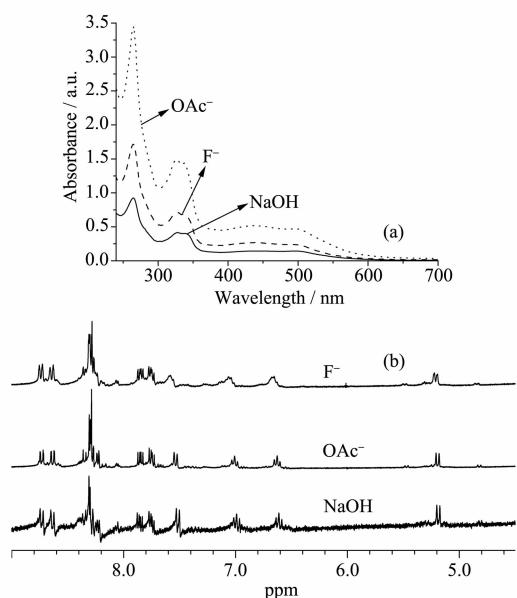


图 6 (a) 向配合物 **1** 中加入 1 倍量的 NaOH (—)、 OAc^- (···) 和 F^- (---) 的紫外光谱图, 溶剂为乙腈, (b) DMSO-d_6 中向配合物 **1** 中加入 1 倍量的 NaOH 、 F^- 和 OAc^- 的核磁图

Fig.6 (a) UV-Vis spectra of **1** plus 1 equivalent of NaOH (—), OAc^- (···) and F^- (---) in MeCN solution, (b) ^1H NMR spectra of **1** plus 1 equivalent of NaOH , OAc^- and F^- in DMSO-d_6

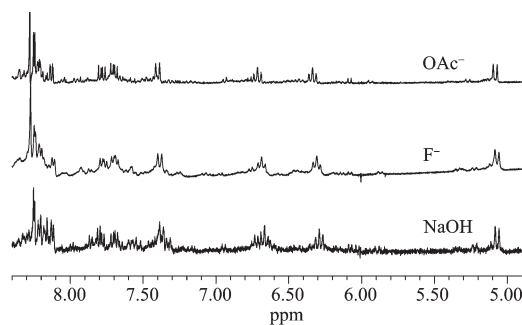


图 7 DMSO-d_6 中向配合物 **1** 中加入 2 倍量的 NaOH 、2 倍量的 OAc^- 和 5 倍量的 F^- 的核磁图

Fig.7 ^1H NMR spectra of **1** plus 2 equivalent of NaOH , 2 equivalent of OAc^- and 5 equivalent of F^- in DMSO-d_6

小 Ru(II) 的氧化电位, 从而引起 MLCT 峰能带减小, 吸收峰红移^[27]。通过非线性曲线拟合得到这两个过程的 $\lg K_1$ 和 $\lg K_2$ 分别为 4.78 ± 0.1 和 4.74 ± 0.12 ^[28], 明显小于 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{bbim})](\text{PF}_6)_2$ (b) 的 5.06 和 5.79^[20]。这主要是因为 phen 和 bpy 相比共轭程度增大, 吸电子能力增强, 使中心离子的电子云密度减小, 和脱质子过程中电子云密度增大能量降低有所冲突, 所以减弱了它与 OAc^- 的结合能力。

2.2 与 F⁻ 的作用

图 8(a)可见,加入 F⁻后 434 nm 的峰逐渐减小,而新的 492 nm 的峰逐渐增大直到加入 1 倍量时,颜色由黄色变为橙棕色。在逐渐加入到 2 倍量的这个过程中,峰值变化比较小,再继续加入 F⁻ 537 nm 的新峰出现并逐渐增大,颜色最终也变成了紫色(如图 2)。

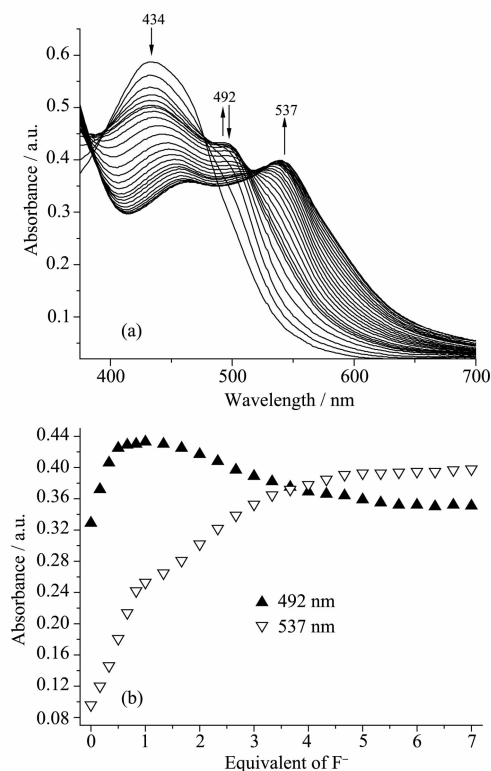


图 8 (a) 0~7 倍量的 F⁻加入到 **1**(50 μmol·L⁻¹)的乙腈溶液中的紫外滴定图,(b) 加入 F⁻的当量数对应 492 和 537 nm 的吸光度

Fig.8 (a) UV-Vis titration of **1** in MeCN solution (50 μmol·L⁻¹) upon addition of 0 to 7 equivalent of Bu₄NF, (b) Absorbances at 492 and 537 nm versus equivalent of F⁻ anion

图 8(a)显示加入 F⁻后实际发生了 2 个过程,首先,加入 1 倍量 F⁻使 H₂bbim 脱去单个质子,颜色由黄色变为橙棕色,这时的紫外、核磁光谱都和 1 倍量 NaOH 及 OAc⁻加入配合物 **1** 后的相一致,如图 6。出现了 492 nm 的新峰,说明形成了脱去一个质子的新的化合物。在这个过程中出现了 2 个吸收点,说明只有 1 个新的物种生成,求得 F⁻对 **1** 的 lgK₁=4.81±0.15^[28],这个结合常数比 F⁻对 **b** 的 lgK₁=5.28 小^[20]。说明配体换成 phen 之后由于共轭程度增大对 F⁻键合能力稍微减弱,但并没有改变整体的变化。

继续加入 F⁻到 2 倍量,吸光度基本没有什么变化,猜测形成了稳定的二聚体 HF₂⁻^[29-30]。持续加入,492 nm 的峰值逐渐减小,而 537 nm 的峰出现并且逐渐增大直到加入 5 倍量后吸光度不再变化,如图 8(b)。核磁滴定实验(图 9)也显示当加入 5 倍量的 F⁻后,苯并咪唑上 H 的化学位移不再发生改变,图 7 表明它和加入 2 倍量的 NaOH、2 倍量的 OAc⁻的核磁图相吻合,说明这时第二个质子被脱去形成了稳定的配合物。在整个过程中 H₅,H₆,H₇ 和 H₈ 的化学位移向高场分别移动了 0.22,0.52,0.57 和 0.40 ppm。

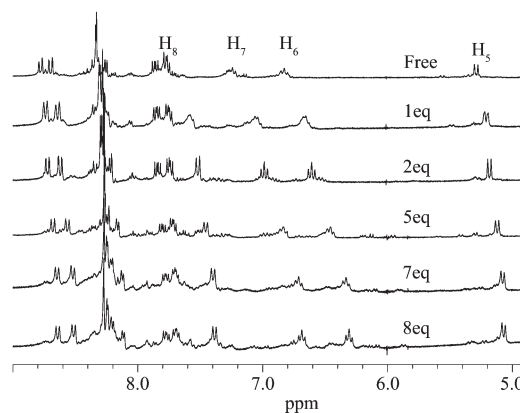


图 9 DMSO-d₆ 中 F⁻对 **1**(7.5 mmol·L⁻¹)的核磁滴定图

Fig.9 ¹H NMR titration of **1** (7.5 mmol·L⁻¹) in DMSO-d₆ with F⁻ anion

3 结 论

合成了一种含有外配位层受体的阴离子传感器[Ru(phen)₂(H₂bbim)](PF₆)₂ (**1**),研究表明该配合物对多种阴离子 Cl⁻,Br⁻,I⁻,NO₃⁻,HSO₄⁻,H₂PO₄⁻,F⁻和 OAc⁻有识别作用,可以目视观察颜色的变化来区分与阴离子的氢键作用(黄色)、单个质子转移(红色)以及去质子化(紫色)。研究还发现与阴离子的作用不但与这些离子的碱性有关,而且还与它们形成的氢键强弱有密切关系。因此金属苯并咪唑化合物可以逐步脱去质子,它可以通过加入阴离子来调控生成 Hbbim⁻或者 bbim²⁻从而进一步应用在与金属的组装上。

参考文献:

- [1] Barton J K. *Science*, **1986**,**233**(4765):727-734
- [2] Sigman D S, Mazumder A, Perrin D M. *Chem. Rev.*, **1993**,**93**(6):2295-2316

- [3] Arkin M R, Stemp E D A, Holmlin R E. *Science*, **1996**, **273** (5274):475-480
- [4] Juris J, Balzan V, Barigelletti F, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, **84**:85-277
- [5] Kalyanasundaram K. *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*. London: Academic Press, **1992**.
- [6] Balzani V, Juris A, Venturi M, et al. *Chem. Rev.*, **1996**, **96** (2):759-833
- [7] Silva A P, Gunaratne H Q N, Gunnlångasson T, et al. *Chem. Rev.*, **1997**, **97**(5):1515-1566
- [8] Kalyanasundaram K. *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, **46**:159-244
- [9] Fabbrizzi L, Poggi A. Ed, *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*. Dordrecht: Kluwer, **1994**.
- [10] Kaes C, Katz A, Hosseini M W. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**(10):3553-3590
- [11] WEI Tai-Bao(魏太保), WANG Jun(王军), ZHANG You-Ming(张有明). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(12):2212-2216
- [12] REN Hai-Xian(任海仙), TANG Jing(唐静), WEI Tai-Bao(魏太保), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(11):1907-1911
- [13] JIANG Hong(江洪), MA Xu-Hong(马续红), FANG Li(方利), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(7):1073-1078
- [14] YU Ming(郁铭), LIN Hai(林海), LIN Hua-Kuan(林华宽). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**, **28**(1):83-86
- [15] ZHANG You-Ming(张有明), REN Hai-Xian(任海仙), WEI Tai-Bao(魏太保). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006**, **27**(11):2079-2083
- [16] ZHANG You-Ming(张有明), QIN Xiao-Ping(秦霄萍), LIN Qi(林奇), et al. *Chin. J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2010**, **30**(4):534-538
- [17] SHI Da-Qing(史达清), LI Yan(李燕), SHI Chun-Ling(石春玲), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2009**, **67** (7):645-650
- [18] HAN Jun(韩军), YAN Chao-Guo(颜朝国). *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2006**, **18**(12):1668-1676
- [19] Cui Y, Mo H J, Chen J C, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, **46**(16):6427-6436
- [20] Cui Y, Niu Y L, Cao M L, et al. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**(13):5616-5624
- [21] Muller E, Bernardinelli G, Keedijk J. *Inorg. Chem.*, **1995**, **34** (24):5979-5988
- [22] Sprintschnik G, Sprintschnik H W, Kirsch P P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, **99**(15):4947-4954
- [23] Dose E V, Wilson L J. *Inorg. Chem.*, **1978**, **17**(9):2660-2666
- [24] Shoolery J N, Huggins C M, Pimental G C. *J. Chem. Phys.*, **1955**, **23**(7):1244-1247
- [25] QIU Zu-Wen(裘祖文), PEI Feng-Kui(裴奉奎). *NMR Spectroscopy(核磁共振光谱)*. Beijing: Science Press, **1989**:51-53
- [26] YU Ma-Hong(俞马宏), JIN Song(靳松), YANG Xu-Jie(杨绪杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1998**, **14**(3):276-280
- [27] Rampi M A, Indelli M T, Scandola F, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**(11):3355-3361
- [28] Liu Y, Han B H, Chen Y T. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106** (18):4678-4687
- [29] Kang S O, Powell D, Day V W, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, **45**:1921-1925
- [30] Shenderovich I G, Tolstoy P M, Golubev N S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(38):11710-11720