

组氨酸、组胺醇和组胺钴(II)配合物氧合性能的比较研究

张新村 岳 凡 黄 艳 程 翔 文红梅 胡 地 王吉德*

(石油天然气精细化工教育部 & 自治区重点实验室, 新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

摘要: 本文用 UV-Vis 光谱和氧电极法对结构相似的 His-Co、Hio-Co、Hit-Co 3 组配合物氧合性能进行了对比研究。由配合物光谱随 pH 变化的 A-pH 曲线, 可知 3 组配合物均在 pH 6.0 以后开始发生氧合反应, 在 pH 6.0~10.0 的范围内 His-Co 有 2 种氧合物种生成, 其他 2 组配合物均只有 1 种氧合配合物生成。用等摩尔比法对氧合配合物的组成比进行了测定, 得知 Co:His 与 Co:Hio 的配位比为 1:2, 而 Co:Hit 为 1:3; 在室温水溶液中和 pH 7 的条件下, 用 UV-Vis 在波长 384 nm 下分别考察了 3 组配合物的氧合性能和它们的抗老化能力, 结果表明 3 组配合物在室温水溶液中均可发生氧合反应, 但氧合性能有很大差异, His-Co 经过 110 h 累计 560 次可逆循环, 仍然具有 5% 氧合性能, 而 Hio、Hit 分别经过 59 次/54 h、5 次/10.2 h 循环后氧合性能衰减至 5%。3 组配合物的抗老化能力的大小顺序为: His-Co >> Hio-Co > Hit-Co。研究结果初步说明: 三配位原子配体配合物的可逆吸氧性能好于二配位原子配体的配合物, 氨基酸配合物优于氨基醇配合物。

关键词: 钴(II)配合物; 氧合配合物; 紫外可见光谱; 组氨酸; 组胺醇

中图分类号: O614.81+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)11-2387-07

doi: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.353

Comparative Study for Oxygenation Properties of Cobalt Complexes with Hsistine, Histidinol and Histamine

ZHANG Xin-Cun YUE Fan HUANG Yan CHENG Xiang WEN Hong-Mei HU Di WANG Ji-De*

(Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education & Xinjiang Uygur Autonomous Region, Chemistry and Chemical Engineering of Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: Oxygenation of three complexes His-Co, Hio-Co and Hit-Co were determined by UV-Vis spectrophotometry and oxygen electrode, respectively. The curve of absorption change with pH showed that the oxygenation reactions took place after pH 6.0 for all three complexes. His-Co has two oxygenated species in pH 6.0~10.0, whereas, Hio-Co and Hit-Co only formed one oxygenated species. The results obtained from the equimolar ratio method showed the molar ration for Co:His and Co:Hio is 1:2, whereas Co:Hit is 1:3. Oxygenation properties and anti-aging processes of three complexes were determined by UV-Vis spectrophotometry at $\lambda=384$ nm in room temperature in pH 7.0, respectively. The results revealed that all three complexes can uptake dioxygen reversibly whereas there are obvious differences in their oxygenations, especially in the deoxygenation rate. His-Co kept 5% oxygenation capacity after 560 cycles /110 h continuous oxygenation, while Hio-Co and Hit-Co sustained 59 cycles /54 h and 5 cycles /10.2 h, respectively. The order of anti-aging rate of the complexes is His-Co >> Hio-Co > Hit-Co. The results suggested that the uptaking dioxygen reversibility of the complex with a ligand of three coordinating atoms is better than the complex with a ligand of two coordinating atoms, and the uptaking dioxygen reversibility of the aminoacid complex is better than that of alkamine complex.

Key words: Co(II) complex; oxygenated complex; UV-Vis spectrum; hstidine; histidinol

收稿日期: 2012-12-19。收修改稿日期: 2013-06-11。

国家自然科学基金(No.20961010, 21162027, 21261022)资助项目。

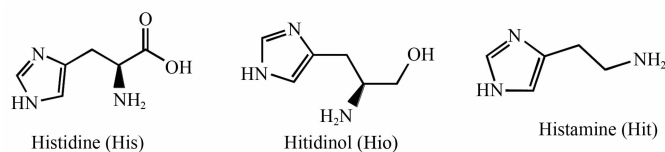
*通讯联系人。E-mail: awangjd@126.com, Tel: 0991-8582807; 会员登记号: S06N1311M1109。

天然氧载体是一类广泛存在于生物体内,在一定条件下能够可逆结合分子氧的过渡金属配合物^[1],在生命过程中扮演着重要的角色。其作用机理一直是生物化学家研究的热点,而由于其结构复杂,很难研究^[1-2]。因此,从生物无机化学的角度出发,设计合成一些相对分子量较小、结构简单的过渡金属配合物,作为天然氧载体模型化合物来模拟生物氧载体的可逆氧合作用^[3-4]。通过对仿生氧载体的研究,对揭示生物氧载体的输氧机制有重要的意义^[5]。另外,由于氧载体特殊的生理性能,在医学、生物、工业及军事等涉及氧气分离、储运及催化反应中也有重要的实用价值与研究意义^[6-13]。

用来作为氧载体模型化合物的通常是一些金属配合物,金属离子通常有 Co(II)、Fe(II)、Cu(I)等,而配体常为多胺、席夫碱、氨基酸、卟啉等^[3,14-23]。但文献报道的氧载体模型化合物多在非水体系或低温条件下表现出良好的氧合性能,而在与生物环境接近的室

温下和水溶液中,大多数模型化合物的氧合可逆性差,只有 Co-组氨酸配合物的水溶液在室温条件下有很好的氧合可逆性^[14-15,24-29]。因此,研究其结构和氧合性能的关系对揭示其氧合反应的可逆性有很重要的意义。

本实验室用与组氨酸结构类似的氨基酸验证了组氨酸特殊结构对可逆吸氧具有重要作用^[29,30]。为了进一步探讨组氨酸合钴(II)配合物结构和氧合性能的关系,本文选择了组氨酸(His)及与其结构相近的组氨醇(Hio)及组胺(Hit)(式 1),进行了 3 组配合物氧合作用的对比研究。因钴(II)配合物在吸氧形态和放氧形态的紫外可见光谱有明显差异,UV-Vis 光谱常用于钴(II)配合物可逆吸氧-放氧性能表征。本文用 UV-Vis 光谱对 3 组配合物氧合性能及可逆氧合周期及氧合寿命,并通过氧电极法验证了配合物的可逆吸氧性能。



Scheme 1 Structures of three Ligands: His, Hio and Hit

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

L-组氨酸盐酸盐 (His, $C_6H_9N_3O_2 \cdot HCl$), *L*-组氨醇二盐酸盐(Hio, $C_6H_{11}N_3O \cdot 2HCl$), 组胺二盐酸盐(Hit, $C_5H_9N_3 \cdot 2HCl$), 四水合醋酸钴($Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$), 氢氧化钠溶液 0.1 和 0.5 $mol \cdot L^{-1}$, 盐酸溶液 0.1 和 0.5 $mol \cdot L^{-1}$, 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=6.00), 硼砂-硼酸缓冲溶液 (pH=8.00), 邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液 (pH=4.00), 硼酸缓冲溶液(pH=9.18), 氮气(99.9%), 氧气(99.9%), 以上试剂均为分析纯。

紫外可见光谱仪(UV-2450, 日本岛津); 便捷式溶氧仪(HI 9146, 意大利哈纳); pH 计(PHS-3C, 上海盛磁)。

1.2 三组配合物吸氧性能及可逆性考察

向自制测试装置^[26]的样品池中, 用移液枪移取浓度为 1.60 $mmol \cdot L^{-1}$ 的配体 His 水溶液 15.00 mL 于样品池中, 加盖三口塞, 通过蠕动泵连接进样-出样管到紫外可见分光光谱仪比色皿, 实现动态连续

进样-测样。氮气管通过瓶塞口连续不断通入样品池形成氮气保护气氛, 用移液枪加入 15.00 mL 0.80 $mmol \cdot L^{-1}$ Co(II)溶液, 混合搅拌均匀, 用 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节配合物溶液 pH 为 7.0, 用 UV-Vis 分光光度法测定波长 300~600 nm 范围内氮气气氛下的配合物吸收光谱; 停止氮气, 另一瓶塞口通入氧气, 溶液开始变黄色, 通氧气至溶液颜色不变, 测定溶液 300~600 nm 波长范围内的吸收光谱; 依次连续地分别通入氮气和氧气, 考察配合物的可逆吸-放氧性能, 绘制配合物氮气/氧气下的光谱图及吸-放氧可逆循环图。

当向 L-Co(II)溶液通入氧气, 吸光度不断增大直至不变为止, 更换氮气, 吸光度不断下降, 至不变; 本文将一个通氮气/氧气的光谱测定过程定义为一个吸氧-放氧循环。

其余两组配合物溶液测试方法同上。

1.3 氧电极实验

用移液枪移取 15.00 mL 1.60 $mmol \cdot L^{-1}$ 的配体水溶液于 250 mL 样品池中, 加盖三口塞, 缓慢滴加

0.1 mol·L⁻¹ 盐酸将溶液 pH 调节至 2.0 左右,再加入 0.80 mmol·L⁻¹ Co(II)溶液 15.00 mL,用电磁搅拌使溶液达到均匀后,用环己烷对体系进行液封。将溶氧仪探头及 pH 计放入液面底部,检测溶液中氧浓度随 pH 的变化。滴加稀氢氧化钠溶液调节溶液 pH 从 2.0 至 10.0,同时利用溶氧仪测定不同 pH 下溶液中氧气的浓度。测试完成后,再滴加稀盐酸调节溶液 pH 从 10.0 下降至 2.0,再用溶氧仪测定不同 pH 下溶液中氧气的浓度。最后以氧气浓度对 pH 值绘制 O₂-pH 图。

1.4 配合物氧合条件的确定

1.4.1 配合物氧合反应与 pH 的关系(A-pH 图)

用移液枪移取 1.60 mmol·L⁻¹ 的配体水溶液 15.00 mL 于样品池中(装置同 1.2),用稀盐酸调节溶液初始 pH 到 2.0 左右,加入 0.80 mmol·L⁻¹ Co(II)溶液 15.00 mL,利用氢氧化钠调节溶液 pH 值从 2.0 不断变化至 10.0,在 pH 不断变化过程中,利用 UV-Vis 光谱仪测定波长 384 nm 处溶液的吸光度 A,绘制 3 组氧合配合物的 A-pH 曲线。

1.4.2 等摩尔比法确定配合物配比

取 8 个 10.00 mL 的容量瓶,分别移入 0.40 mmol·L⁻¹ Co(II)溶液 1.00 mL,依次分别加入 0.40 mmol·L⁻¹ 配体 L 溶液 1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00 mL 后,用 pH 6.0 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液分别定容至 10.0 mL,摇匀,通入氧气 10 min,使溶液吸氧饱和,在波长 384 nm 处分别测定各样品吸光度 A,以吸光度 A 为纵坐标, C_{Co(II)}/C_L 为横坐标作图。另取一组以 pH 8.0 的硼砂-硼酸缓冲溶液定容,测试方法相同,以吸光度 A 为纵坐标, C_{Co(II)}/C_L 为横坐标作图。

1.5 三组配合物吸氧/放氧动力学测试

采用与 1.2 相同的实验装置及加样方法,固定

溶液波长 384 nm、pH7.0 条件下,先在氮气气氛下测定溶液的吸光度随时间的变化至稳定后,记录此时的吸光值 A_{氮气},更换氧气,记录溶液的吸光度随时间不断增大至不变,记录此时的吸光值 A_{氧气},设 $\Delta A = A_{\text{氧气}} - A_{\text{氮气}}$,初次的 ΔA 为 ΔA_0 , $P\% = \Delta A / \Delta A_0$ 。再循环通入氮气/氧气,用紫外分光光谱仪记录配合物溶液在氮气/氧气不断更替变化下吸光度随时间的交替变化,记录每次循环的 ΔA ,直至 P 小于 5% 后停止测试。以氧合能力(P%)对时间做图来评价配合物抗氧化能力的大小。同时可绘制配合物吸氧-放氧循环图,研究其吸氧/放氧动力学过程。3 组样品测试方法相同。

2 结果与讨论

2.1 L-Co(II)配合物可逆氧合性能

通过 UV-Vis 光谱的测试结果可以看出:单独的 Co(II)(图 1,曲线 a)及配体 L(His,图 1A 曲线 b;Hio,图 1B 曲线 b 及 Hit,图 1C 曲线 b)在 300~600 nm 波长范围内,在室温水溶液中均未出现明显的特征吸收峰,而在相同的实验条件下,在 300~600 nm 范围内,His-Co(图 1A)在氮气气氛下光谱曲线发生变化(曲线 c),此时溶液为淡粉色,说明有配合物生成;用氧气替代氮气,溶液颜色迅速由淡粉色变为橙黄色,在 320 及 384 nm 左右同时出现 2 个新的强吸收峰(curve c'),说明配合物与氧气发生氧合作用,生成氧合配合物;再次通入氮气,溶液颜色又恢复至淡粉色,曲线下降至与初始氮气气氛重合,说明氧气分压降低时,氧合配合物发生脱氧作用;通过多次的循环试验发现 His-Co 具有良好的可逆吸-放氧性能,在经过了 15 次循环之后氧合能力仍未发生明显衰减(curve c, curve c')。Hio-Co(图 1B)在 380 nm 左右出现一个特征吸收峰,该配合物具有与 His-Co 相似的

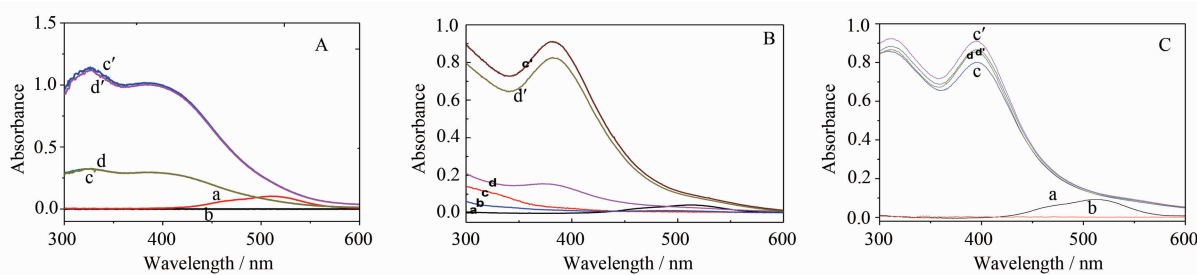


Fig.A: His-Co, Fig.B: Hio-Co, Fig.C: Hit-Co

图 1 配体(a)、钴盐(b)及配合物(c, c', d)紫外可见光谱图

Fig.1 UV-Vis spectra of L (a), Co(II)(b) and L-Co (c, c', d). pH=7.0, C_{Co}=0.40 mmol·L⁻¹

光谱曲线,进行了 15 次吸氧-脱氧循环(图 1B, 曲线 c, c'), 仍然具有吸氧可逆性, 但是 Hio-Co 的衰减速率明显快于 His-Co。而 Hit-Co 体系(图 1C)的结果则与前两组配合物差别较大, 从图 1C 可已看出, 该配合物在 312 及 386 nm 出现 2 组特征吸收峰, 但只有微弱的可逆氧合性能(曲线 c, c'), 放氧速率明显慢于 His-Co。

这些结果说明 His-Co 体系具有很快的吸氧-脱氧速率及良好的可逆性能, Hio-Co 衰减快于 His-Co 配合物, 而 Hit-Co 在 pH7.0 只有微弱的氧合性能。

2.2 氧电极实验结果

由氧电极实验结果(图 2)可以看出, His-Co(II)配合物在 pH<6.0 时, 体系氧气浓度随着 pH 值的增大无明显的变化, 在 pH 6.0~10.0 范围内, 伴随着 pH 的微小变化, 体系氧气浓度迅速下降, 说明氧合反应消耗了体系中的分子氧, 生成了氧合配合物, 并且在 7.0~8.5 之间形成一个稳定的平台。随后氧气浓度随 pH 升高再次下降直到稳定不变。反应结束后, 用稀盐酸调节体系 pH 值逐步下降, 此时体系的氧浓度开始不断增大, 说明放氧反应发生, 配合物不断释放氧气, 加酸至 pH<6.0 后, 体系氧气浓度回到初始值且维持不变, His-Co 吸氧-放氧曲线完全重合(图 2A), 进一步说明了该配合物具有良好的可逆性能。Hio-Co 与 Hit-Co 配合物分别在 pH>6.5 及 pH>6.0 后与体系中分子氧结合生成氧合配合物(图 2B 曲线 b, 图 2C 曲线 c), 分别在 pH 值大于 10 和 11 以后随着体系 pH 的增大, 氧气浓度不再变化。当用稀盐酸逐步调节体系 pH 值下降过程中, 体系的氧气浓度开始不断增大, 说明放氧反应发生, 而这两组配合物的脱氧曲线均未与吸氧曲线完全重合(b, b'; c, c'),

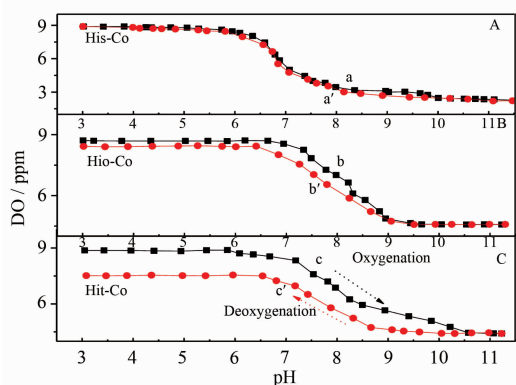


图 2 三组配合物氧浓度随 pH 变化($C_{Co}=0.40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
Fig.2 Evolution of the concentration of dissolved oxygen with pH value in three complexes system

说明这两组配合物已经部分与分子氧结合生成稳定的老化产物, Hit-Co 尤为明显(曲线 c, c'), 这与 UV-Vis 测试结果十分吻合。

2.3 配合物氧合条件的确定

通过 3 组配合物 A-pH 图(图 3)可以看出, 当 pH<6.0 时, 配合物吸光度基本上无变化, 随着 pH 不断增大, 在 pH>6.0 后配合物吸光度迅速增大, 说明 3 组配合物均与氧气发生反应, 生成氧合物; His-Co(曲线 a)在 pH 6.0~8.5 有一个小的平台, 有一个氧合配合物生成, 随着 pH 的增大, 在 pH 8.5~10.0 形成第二个平台, 说明又有新的氧合形态形成; 而 Hio-Co(曲线 b)与 Hit-Co(曲线 c)在 pH8.0 以后随着 pH 值的增加吸光度基本保持不变, 表明氧合配合物形成了一种稳定的形态。

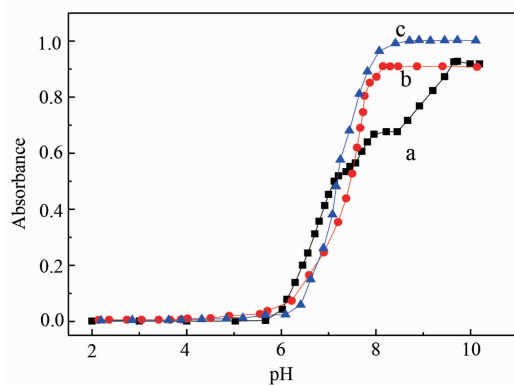


图 3 三组配合物吸光度随 pH 变化($C_{Co}=0.40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
Fig.3 A-pH curves of His-Co (a), Hio-Co (b) and Hit-Co (c) complexes

在 pH-A 的基础上, 通过等摩尔比法(图 4)测定了 3 组配合物在 pH6.0 和 8.0 时的配位比。从实验结果可以得出: 在 pH=6.0 的弱酸性条件下, 3 组配合物体系的吸光度基本上均无明显变化(曲线 a1-3), 在 pH8.0 时 Co(II)与 His/Hio 形成 1:2 型的配合物(b1, b2), Co(II)与 Hit 形成 1:3 型的配合物种(曲线 b3), 这些物种形态能够与分子氧发生作用, 生成氧合物种, 使溶液由粉红色变为橙黄色, 经过对该反应的动力学过程(图 5)研究发现, 氧合过程属于简单的级数反应, 且符合一级反应的特点, 将 His-Co 配合物氧合动力学数据代入一级反应方程 $\ln [a/(a-x)] = k_{\text{ox}}t$, 计算得出: $k_{\text{ox}}=0.0729 \text{ s}^{-1}$; 脱氧速率稍慢于吸氧速率, 脱氧过程需要 200 s; 而脱氧过程相对复杂, 不属于简单的级数反应。配合物的氧合能力(P%)经过 30 h 从 100%衰减至 50%; 经过 110 h 共计 550 次的连续吸氧-放氧循环, 配合物仍然具有 5%的氧合

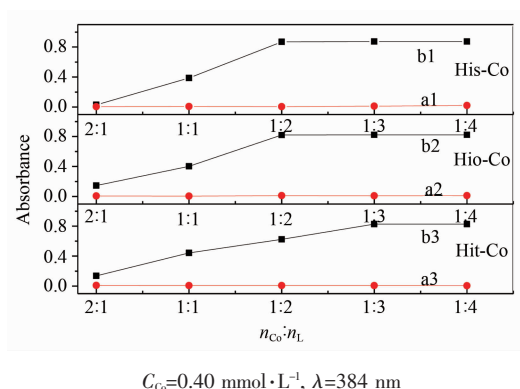


图 4 等摩尔比法测定三组配合物在 pH 6.0(曲线 a)及 8.0(曲线 b)的组成

Fig.4 Change of absorbance with molar ratio of Co to L in pH 6.0 (a) and pH 8.0 (b) for three complex systems

能力。

2.4 三组配合物抗氧化能力测试

通过测试结果得出,His-Co(图 5)有较快的氧合速率,在 60 s 内可吸氧饱和,溶液快速由粉红色变为橙红色。Hio-Co 及 Hit-Co 配合物的吸氧过程与 His-Co 相似,在 60 s 即达到吸氧饱和,氧合常数 k_a 分别为: 0.027 7、0.020 9 s^{-1} ; 而脱氧速率均相对较

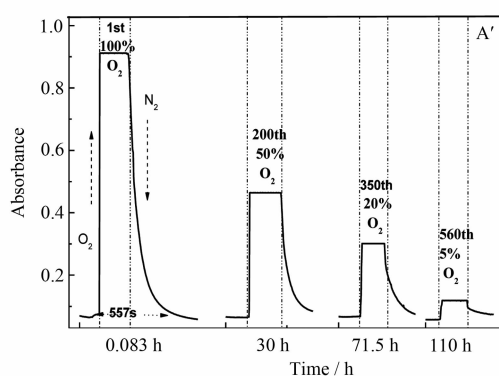


图 5 随氮气/氧气交替改变,配合物在 384 nm 吸光度变化($C_{Co}=0.40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=7.0)

Fig.5 Change of absorbance at 384 nm following the alternate leading of N_2/O_2 into the L-Co cycles

慢,分别需要 1.7 与 2.0 h 才能达到脱氧完全;Hio-Co 初期氧合能力衰减很快,经过 3 次循环氧合能力(P%)衰减至 50%,后期衰减相对缓慢,经过 54 h 59 次循环后氧合能力衰减至 5%;Hit-Co 配合物的放氧速度极为缓慢,且老化较快,经过 5 次循环,氧合能力衰减至 5%(图 6)。

通过表 1 及图 6 可以看出 3 组配合物氧合速率均非常迅速,在 100 s 内均可达到吸氧饱和,基本上无太大的差异,但是脱氧速率差别较为明显,脱氧速率: His-Co>>Hio-Co>Hit-Co;His-Co 在脱氧速率及氧合寿命上,较之其他两组配合物有绝对的优势。

通过图 6 可以得出 3 组配合物在氧合反应初期 10 h 内氧合性能衰减均较为迅速,His-Co 在之后的整个过程中氧合衰减基本上呈匀速下降;Hio-Co 在 35 h 以后氧合衰减开始放缓;而 Hit-Co 则呈直线下降(图 6 曲线 a,b,c)。

本实验所涉及的 3 种配体中,His-Co 和 Hio-Co 的配位结构相似,配位原子都为 NNO,却在氧合性能上表现出明显的差异。这主要是羧基和羟基的电子结构上的不同引起了这种明显差异。羧基具有较强的共轭性及电负性,当双氧与 Co 以端基键合后,

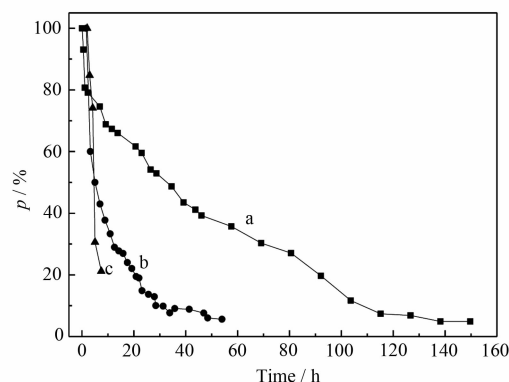


图 6 组氨酸钴(II)(a)、组胺醇钴(II)(b)、组胺钴(II)(c)配合物氧合能力衰减曲线

Fig.6 Attenuation curve of oxygenation capacity for His-Co (a), Hio-Co (b) and Hit-Co (c)

表 1 三组配合物氧合参数

Table 1 Oxygenation parameters for three complexes

Complex	Parameters			
	$t_{\text{oxygen}} / \text{s}$	$t_{\text{deoxygen}} / \text{s}$	cycle time	$t_{\text{time}} / \text{h}$
His-Co	60	450	560	110(5%)
Hio-Co	62	6060	59	54(5%)
Hit-Co	65	7100	5	10.2(5%)

另一端的氧可与附近的氨基产生氢键(图 7a),这一过程可明显降低双氧上 p^* 轨道的能级,从而使双氧不易受到还原剂的进攻。同时,如图 7a 所示,羧基的共轭性可更好的容纳由双氧转移过来的电子,进一步稳定了双氧配合物的稳定性,而另外两种配合物则没有这种效应。另外,羧基所带的电负性可使所生成的配合物为电中性配合物,而另外两种配体均为

电中性,生成的配合物为+2 价,这也更容易吸引还原剂上的电子,使双氧产生氧化还原反应,导致双氧氧合产物快速老化,可逆性降低。

与 His-Co 和 Hio-Co 的配位结构不同,Hit-Co 只有微弱的氧合可逆能力。因为 Hit 配体只有 2 个 N 原子配位,所以 Hit-Co 表现如同其它多胺-Co 配合物^[15,31]一样,吸氧能力很强,但氧合反应的可逆性较差。

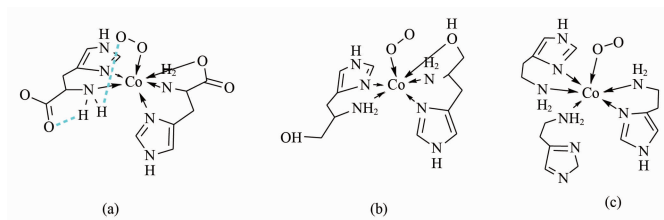


图 7 组氨酸钴(II)(a)、组胺醇钴(II)(b)、组胺钴(II)(c)氧合配合物的结构示意图

Fig.7 Structures of oxygenated complexes of His-Co(II)(a), Hio-Co Co(II) (b) and Hit-Co Co(II)(c)

3 结 论

本文通过对 3 组配合物氧合性能的对比研究发现,3 组配合物在室温水溶液条件下均可发生氧合反应,吸氧速率基本相同,在 60 s 左右即达到饱和,但放氧速率及抗老化能力存在明显差异,His-Co、Hio-Co、Hit-Co 分别经过 560 次/110 h、59 次/54 h、5 次/10.2 h 可逆循环后,氧合能力衰减至 5%。结果初步说明:三配位原子配体配合物的可逆吸氧性能好于二配位原子配体的配合物,氨基酸配合物优于氨基醇配合物。

参考文献:

- [1] Niederhoffer E C, Timmons J H, Martell A E. *Chem. Rev.*, **1984**,**84**:137-203
- [2] Martell A E, Calvin M. *Science Press*, **1964**:358-378
- [3] Busch D H and Alcock N W. *Chem. Rev.*, **1994**,**94**:585-623
- [4] Kobayashi M S. *Eur. J. Biochem.*, **2001**,**261**(1):1-9
- [5] Yu M H, Dai M, Liu Q, et al. *Cancer Treatment Review*, **2007**,**33**(8):757-761
- [6] Murray L J, Dinca M, Yano J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**(23):7856-7857
- [7] Johnson C, Ottiger S, Pini R, et al. *AIChE J.*, **2009**,**55**(4):1040-1045
- [8] Castro C I, Briceno J C. *Artificial Organs*, **2010**,**34**(8):622-634
- [9] Buehler P W, Agnillo F D, Schaer D J. *Trends in Molecular Medicine*, **2010**,**16**(10):447-457

- [10] Haber J, Matachowski L, Pamin K, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**,**162**(1/2):105-109
- [11] HAO Chao-Jun (邢朝晖), HAO Chen-Jun (郝成君). *Chem. Ind. Times (Huagong shikan)*, **2006**,**20**(9):7-9
- [12] Adduci J. *Chem. Technol.*, **1976**,**(9)**:575-580
- [13] YIN Xiao-Chun (殷小春), WANG Rong-Min (王荣民), HE Yu-Feng (何玉凤), et al. *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2011**,**23**(5):963-972
- [14] Simpicio J, Wilkins R G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**,**89**:6092-6095
- [15] Harris W R, McLendon G, Martell A E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**,**98**:8378-8381
- [16] Tiné M R. *Coord. Chem. Rev.*, **2012**,**256**:316-327
- [17] Shuvaev V V, Muzykantov V R. *J. Controlled Release*, **2011**,**153**(1):56-63
- [18] Melchior A, Tolazzi M. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**,**367**(1):120-126
- [19] Keypour H, Ahmadi M, Rezaeivala M, et al. *Polyhedron*, **2011**,**30**(11):1865-1870
- [20] FU Ji-Hong (符继红), LI Jun-Fang (李俊芳), FU Pei (付佩), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaogeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2011**,**32**(7):1483-1487
- [21] LI Jun-Fang (李俊芳), FU Ji-Hong (符继红), FU Pei (付佩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(11):2225-2230
- [22] XIAO Fu-Rong (肖芙蓉), WANG Ji-De (王吉德), YUE Fan (岳凡), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(7):1293-1298
- [23] HAN Zhi-Jian (韩志坚), ZHOU Hong (周洪), CHEN Han-Wen (陈汉文), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue*

- Xuebao*), **1992**,**8**(4):421-426
- [24]Martell A E. *Acc. Chem. Res.*, **1982**,**15**:155-162
- [25]ZHANG Yi (张翼), WANG Ji-de (王吉德), YUE Fan (岳凡). *Electrochemistry (Dian Houxue)*, **2000**,**6**(1):45-51
- [26]ZHANG Xin-Cun (张新村), YUE Fan (岳凡), HUANG Yan (黄艳) et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaogeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2012**,**33**(7):1370-1375
- [27]LEI Hong-Qin (雷红琴). *Masters Degree Thesis of Xinjiang University* (新疆大学硕士论文). **2010**.
- [28]SONG Na (宋娜). *Masters Degree Thesis of Xinjiang University* (新疆大学硕士论文). **2010**.
- [29]FU Pei (付佩), FU Ji-Hong(符继红), LI Jun-Fang(李俊芳) et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(7):160-1364
- [30]Yue F, Song N, Huang Y, Wang J D, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2013**,**398**:141-146
- [31]Gajda T, Henry B, Delpuech J. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**: 1850-1859