

单核 Ru(III)-edta 类配合物的合成、结构及性质研究

况微微 杨培培*

(淮北师范大学化学与材料科学学院, 淮北 235000)

摘要: 采用 $\text{K}[\text{Ru}(\text{Hedta})\text{Cl}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (edta 为乙二胺四乙酸根) 与含氮杂环配体 5-(4-吡啶)四唑(4-ptz)或 2,5-吡啶二甲酸(2,5-Pydc)反应, 设计合成了 2 个单核 $[\text{Ru}(\text{Hedta})(4\text{-ptz})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) 和 $[\text{Ru}(\text{Hedta})(2,5\text{-Pydc})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**) 配合物。晶体结构解析表明配合物 **1** 属于单斜晶系 $C2/c$ 空间群, 晶胞参数为 $a=2.348\ 06(15)\ \text{nm}$, $b=1.301\ 23(8)\ \text{nm}$, $c=1.493\ 08(9)\ \text{nm}$, $\beta=101.075\ 0(10)^\circ$; 配合物 **2** 属于单斜晶系 $I2/a$ 空间群, 晶胞参数为 $a=3.249\ 4(7)\ \text{nm}$, $b=0.966\ 23(19)\ \text{nm}$, $c=1.434\ 1(3)\ \text{nm}$, $\beta=93.88(3)^\circ$ 。对 2 个配合物分别进行了 IR 及 UV-Vis 的表征, 并通过电子吸收光谱和荧光淬灭光谱研究了配合物与 DNA 的作用, 实验结果表明这 2 个钌配合物通过插入方式与 DNA 作用。

关键词: Ru(III)配合物; 晶体结构; 光谱表征; 与 DNA 相互作用

中图分类号: O614.82*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)12-2719-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.389

Synthesis, Structures and Characterization of Two Mononuclear Ru(III)-edta Complexes

KUANG Wei-Wei YANG Pei-Pei*

(College of Chemistry and Materials Science, Huaibei Normal University, Huaibei, Anhui 235000, China)

Abstract: Two ruthenium(III) complexes containing ethylenediaminetetraacetate (edta), $[\text{Ru}(\text{Hedta})(4\text{-ptz})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $[\text{Ru}(\text{Hedta})(2,5\text{-Pydc})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**), have been synthesized by the $\text{K}[\text{Ru}(\text{Hedta})\text{Cl}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ reacting with 5-(4-Pyridyl)tetrazole (4-ptz) or 2,5-Pyridinedicarboxylic acid (2,5-Pydc) in water solution. Complex **1** crystallizes in monoclinic system, space group $C2/c$ with $a=2.348\ 06(15)\ \text{nm}$, $b=1.301\ 23(8)\ \text{nm}$, $c=1.493\ 08(9)\ \text{nm}$, $\beta=101.075\ 0(10)^\circ$. Complex **2** crystallizes in monoclinic system, space group $I2/a$ with $a=3.249\ 4(7)\ \text{nm}$, $b=0.966\ 23(19)\ \text{nm}$, $c=1.434\ 1(3)\ \text{nm}$, $\beta=93.88(3)^\circ$. The products were characterized by IR and UV-Vis. Their DNA-binding activities were investigated using electronic absorption spectroscopic methods and fluorescence quenching; the experimental results show that these two ruthenium complexes may bind to CT-DNA through intercalation modes. CCDC: 604187, **1**; 603213, **2**.

Key words: Ru(III) complex; crystal structure; spectral characterization; interaction with DNA

0 引 言

近几十年以来, 由于金属钌配合物具有特殊的电子结构和空间结构, 在功能材料和生物活性研究方面都具有重要的价值, 化学工作者们对金属钌配合物愈加关注, 钌配合物已经成为生物模拟、分子材

料研究的重要内容。大量研究表明, 钌配合物在生物体内易于吸收和代谢, 属于低毒性的化合物^[1-3]; 而且钌配合物具有与铂配合物相似的分子结构, 能够通过插入方式、沟面结合方式以及静电作用方式与 DNA 分子交联, 干扰核酸的生物功能^[4-6]。国际上已普遍认为, 钌配合物将成为最有前途的抗肿瘤药物之一^[7]。

收稿日期: 2013-12-05。收修改稿日期: 2014-09-18。

国家自然科学基金(No.21101068)、安徽省自然科学基金(No.1308085MB16)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hbnuypp@163.com

相比较 Ru(II)配合物, Ru(III)配合物与 DNA 作用的研究, 特别是 Ru(III)-edta 类配合物的研究报道较少^[8-10]。基于此, 本文采用 $K[Ru(Hedta)Cl] \cdot 1.5H_2O$ 为金属断片, 选择不同的含氮杂环配体, 设计合成了 2 个单核 Ru(III)-edta 类配合物, 解析了它们的晶体结构, 对配合物进行了光谱性质以及与 DNA 作用的研究, 研究表明配合物 **1** 和 **2** 均与 DNA 以插入方式发生作用。

1 实验部分

1.1 实验材料

$K[Ru(Hedta)Cl] \cdot 1.5H_2O$ 和配体 5-(4-吡啶)四唑(4-Ptz)分别按照参考文献方法合成^[11-12], 其他试剂均为分析纯, 实验前未做进一步处理。采用三蒸水配置缓冲溶液。

1.2 实验仪器

Bruker Smart 1000 CCD 面探衍射仪; Perkin-Elmer 240 型元素分析仪; Bruker Tensor 27 型红外光谱仪, KBr 压片; Jasco V-570 型紫外-可见分光光度计; Cary Eclipse 型荧光分光光度计; Epsilon BAS 电化学工作站。

1.3 配合物的合成

1.3.1 $[Ru(Hedta)(4-Ptz)] \cdot 4H_2O$ (**1**)的合成

将 $K[Ru(Hedta)Cl] \cdot 1.5H_2O$ (0.098 2 g, 0.2 mmol) 溶于 10 mL 水溶液中, 向其中缓慢加入 10 mL 5-(4-吡啶)四唑(4-Ptz) (0.029 2 g, 0.2 mmol) 的乙醇溶液, 搅拌 5 min, 得到红色溶液。将溶液过滤, 滤液静置, 一个月后得到适合 X-射线衍射分析的红色块状晶体。产率(以 Ru 为基准): 40%。元素分析结果, 实验值

(%): C, 32.27; H, 4.05; N, 16.30; 理论值 (%): C, 32.03; H, 4.00; N, 16.35。

1.3.2 $[Ru(Hedta)(2,5-Pydc)] \cdot 3H_2O$ (**2**)的合成

将溶于 10 mL 的热水中的 2,5-吡啶二甲酸(2,5-Pydc) (0.018 7 g, 0.1 mmol) 加入到 10 mL $K[Ru(Hedta)Cl] \cdot 1.5H_2O$ (0.098 2 g, 0.2 mmol) 的水溶液中, 加热回流 2 h 后, 得到橙红色溶液。将溶液冷却至室温后过滤, 滤液静置, 数月后得到适合 X-射线衍射分析的橙红色晶体。产率(以 Ru 为基准): 35%。元素分析结果, 实验值(%): C, 33.24; H, 3.85; N, 6.69; 理论值(%): C, 33.36; H, 3.93; N, 6.87。

1.4 晶体结构测定

配合物 **1** 和 **2** 的晶体结构测定在 Bruker Smart 1000 X-射线衍射仪上进行单晶衍射实验收集衍射数据。室温下采用经石墨单色器单色化的 $Mo K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071\ 073\ nm$) 作入射光源, 以 ω - 2θ 扫描方式收集衍射点。配合物 **1** 和 **2** 分别在 $1.77^\circ \leq \theta \leq 25.02^\circ$ 和 $1.26^\circ \leq \theta \leq 25.02^\circ$ 范围内共收集了 11 931 和 11 146 个衍射点, 其中 3 937 和 3 971 个独立衍射强度数据, 3 439 和 3 264 个用于精修的衍射点, R_{int} 值分别为 0.021 7 和 0.026 6。非氢原子坐标用直接法解出, 并对他们的坐标及其各向异性热参数用全矩阵最小二乘法进行修正。氢原子的位置由理论加氢得到, 并使用跨式模型进行精修。所有的计算使用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序包进行^[13-14]。有关配合物 **1** 和 **2** 的 X-射线衍射实验条件、数据收集、结构解析、修正方法以及晶体学数据列于表 1, 主要键长键角数据列于表 2。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶胞数据

Table 1 Data collection and processing parameters for complexes **1**~**2**

Complex	1	2
Empirical formula	$C_{16}H_{24}N_7O_{11.50}Ru$	$C_{17}H_{24}N_3O_{15}Ru$
Formula weight	599.49	611.46
Temperature / K	293(2)	294(2)
Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$C2/c$	$I2/a$
Unit cell dimensions		
a / nm	2.348 06(15)	3.249 4(7)
b / nm	1.301 23(8)	0.966 23(19)
c / nm	1.493 08(9)	1.434 1(3)
β / ($^\circ$)	101.075 0(10)	93.88(3)
Volume / nm ³	4.476 9(5)	4.492 4(16)

Continued Table 1

<i>Z</i>	8	8
<i>D_c</i> / (Mg·m ⁻³)	1.779	1.808
Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.777	0.783
<i>F</i> (000)	2 440	2 488
Crystal size / mm	0.22×0.20×0.14	0.20×0.18×0.16
θ range for data collection / (°)	1.77 to 25.02	1.26 to 25.02
Reflections collected	11 931	11 146
Unique Reflections	3 937 [<i>R</i> _{int} =0.021 7]	3 971 [<i>R</i> _{int} =0.026 6]
Data/restraints/parameters	3 937/12/326	3 971/9/328
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.029	1.041
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.023 0, <i>wR</i> ₂ =0.058 3	<i>R</i> ₁ =0.0317, <i>wR</i> ₂ =0.076 3

表 2 配合物1和2的键长、键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complexes 1~2

1					
Ru(1)-O(2)	0.198 79(18)	Ru(1)-N(6)	0.205 6(2)	Ru(1)-O(4)	0.202 53(17)
Ru(1)-N(1)	0.207 0(2)	Ru(1)-O(5)	0.202 64(18)	Ru(1)-N(7)	0.212 1(2)
O(2)-Ru(1)-O(4)	93.41(8)	O(4)-Ru(1)-N(1)	93.85(8)	O(2)-Ru(1)-O(5)	176.02(7)
O(5)-Ru(1)-N(1)	91.67(8)	O(4)-Ru(1)-O(5)	88.53(7)	N(6)-Ru(1)-N(1)	175.05(8)
O(2)-Ru(1)-N(6)	84.94(8)	O(2)-Ru(1)-N(7)	96.30(8)	O(4)-Ru(1)-N(6)	82.77(8)
O(4)-Ru(1)-N(7)	164.34(8)	O(5)-Ru(1)-N(6)	91.86(8)	O(5)-Ru(1)-N(7)	81.08(8)
2					
Ru(1)-O(11)	0.198 7(3)	Ru(1)-N(1)	0.210 9(3)	Ru(1)-O(1)	0.200 6(3)
Ru(1)-N(3)	0.211 0(3)	Ru(1)-O(5)	0.202 3(3)	Ru(1)-N(2)	0.213 8(3)
O(11)-Ru(1)-O(1)	89.73(13)	O(5)-Ru(1)-N(3)	94.11(12)	O(1)-Ru(1)-O(5)	174.97(12)
N(1)-Ru(1)-N(3)	169.49(13)	O(11)-Ru(1)-N(1)	92.72(12)	O(11)-Ru(1)-N(2)	93.29(12)
O(1)-Ru(1)-N(1)	79.52(12)	O(1)-Ru(1)-N(2)	173.27(12)	O(5)-Ru(1)-N(1)	89.47(12)
O(5)-Ru(1)-N(2)	81.75(12)				

CCDC:604187,1;603213,2。

1.5 配合物 1 和 2 与 DNA 作用的电子吸收光谱的测试

首先,称取 6.055 g(50 mmol)三羟甲基氨基甲烷(Tris)和 2.925 g(50 mmol)NaCl 溶于 900 cm³ 水,以稀盐酸调 pH 值至 7.2,用 1 000 cm³ 容量瓶定容,配制成 pH 值为 7.2 的 Tris-HCl 缓冲溶液。然后,称取一定量的小牛胸腺溶于 Tris-HCl 缓冲溶液中,稀释至 DNA 浓度为 2.84×10⁻⁴ mol·L⁻¹,将配制好的 DNA 溶液置于冰箱中备用。随后,分别称取适量配合物 1 和 2 溶于二甲基亚砜(DMSO)中,配制成 1 mmol·L⁻¹ 的配合物溶液备用。利用紫外-分光光度计在波长为 190~500 nm 的范围内进行波长扫描。实验时,首先在参比池和样品池中分别放入 2.9 ml Tris-HCl 缓冲

溶液和 0.1 mL 的被测配合物的溶液(保持二者量不变至实验完成),再依次向参比池和样品池中分别滴加相同体积的 DNA 溶液,使 DNA 与配合物的浓度比值不断增加,直至饱和,配合物的吸收光谱不再变化。

1.6 配合物 1 和 2 与 DNA 作用的荧光淬灭光谱的测试

首先,将 100 μmol·L⁻¹ 的 DNA 溶液和 2.5 μmol·L⁻¹ 的溴化乙锭(EB)溶液混合成 EB-DNA 溶液,得到的混合溶液在冰箱中放置过夜。随后,称取适量配合物 1、2 分别溶于 DMSO 中,配制成 1 mmol·L⁻¹ 的溶液备用。淬灭滴定实验时,样品池中加入 3.0 mL 储备的 EB-DNA 混合液,激发波长为 305 nm,发射波长为 605 nm。用微量进样器每次往样品池中加入

相同体积的配合物储备液,使配合物与 DNA 的浓度比值不断增加,直至饱和,观察发射光谱的变化。

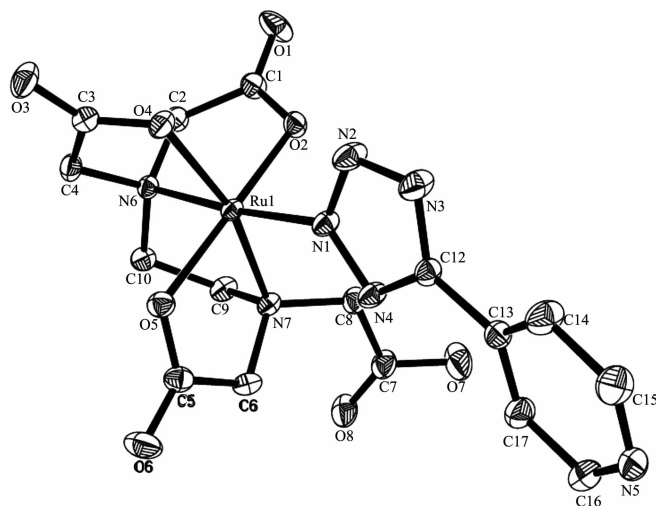
2 结果与讨论

2.1 晶体结构

配合物 **1** 的晶体属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群。如图 1 所示, 配合物 **1** 的晶体结构是由 1 个中性的 $[\text{Ru}(\text{Hedta})(4\text{-Ptz})]$ 基团和 4 个水分子构成。中心金属 $\text{Ru}(\text{III})$ 原子是六配位的, 处于畸变的八面体配位环境中。 $\text{Ru}(\text{III})$ 原子的配位点分别来自于配体 Hedta^{3-} 的 2 个氮原子 $\text{N}(6)$, $\text{N}(7)$ 和 3 个氧原子 $\text{O}(2)$, $\text{O}(4)$ 和 $\text{O}(5)$, 以及 4-Ptz 的氮原子 $\text{N}(1)$, 其中 $\text{N}(1)$ 和 $\text{N}(6)$ 位于轴向

配位点。 $\text{Ru}-\text{O}$ 键长分别为 0.198 79(18), 0.202 53 (17) 和 0.202 64 (18) nm, $\text{Ru}-\text{N}$ 键长分别为 0.205 6 (2), 0.207 0(2), 0.212 1(2) nm, 与文献报道的 $\text{Ru}(\text{III})$ -edta 类配合物键长相吻合^[15]。

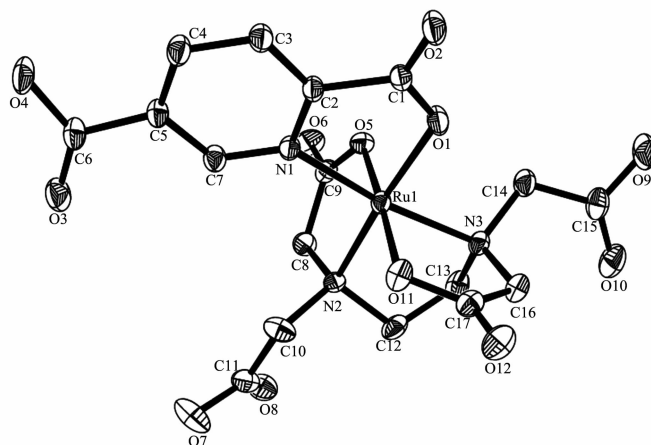
配合物 **2** 的晶体属于单斜晶系, $I2/a$ 空间群。如图 2 所示, 在配合物 **2** 中, 钌原子的 4 个配位点分别由配体 Hedta^{3-} 的 2 个氮原子 $\text{N}(2)$, $\text{N}(3)$ 和 2 个氧原子 $\text{O}(5)$ 和 $\text{O}(11)$ 占据, 与配合物 **2** 不同的是, 配体 2,5-Pydc 羧基氧原子 $\text{O}(1)$ 取代了配体 Hedta^{3-} 的 1 个羧基氧原子, 与中心原子 $\text{Ru}(\text{III})$ 配位, 另外 1 个配位位点由配体 2,5-Pydc 的氮原子 $\text{N}(1)$ 占据, $\text{Ru}-\text{O}$ 和 $\text{Ru}-\text{N}$ 的距离分别为 0.198 6(2)~0.202 3(2) nm,



Hydrogen atoms and water molecules omitted for clarity

图 1 配合物 **1** 的分子结构

Fig.1 Crystal structure of complex **1** with thermal ellipsoids at 30% probability



Hydrogen atoms and water molecules omitted for clarity

图 2 配合物 **2** 的分子结构

Fig.2 Crystal structure of complex **2** with thermal ellipsoids at 30% probability

0.211 0(2)~0.213 9(2) nm,说明中心原子 Ru(III)处于畸变的八面体空间构型。

2.2 IR 光谱研究

配合物 **1** 和 **2** 的 IR 红外谱图的特征吸收显示,在 3 415 和 3 488 cm^{-1} 处分别出现 1 个强度较大的吸收峰,可归属为分子中晶体水的振动吸收和羧基的 -OH 伸缩振动吸收峰的叠加;在 1 742 和 1 726 cm^{-1} 处出现的强吸收峰可归属为未配位的 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 的吸收,在 1 640 和 1 636 cm^{-1} 处出现的强吸收峰可以归属为配位的 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 的吸收,在 1 339 和 1 344 cm^{-1} 处出现的吸收峰可归属为 $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ 的吸收。此外,配合物 **1** 和 **2** 分别在 1 460 和 1 339 cm^{-1} 、1470 和 1 344 cm^{-1} 处出现了 C=C 和 C=N 伸缩振动吸收,在 930 和 923 cm^{-1} 处的吸收峰可指认为 C-H 面外弯曲振动。

2.3 UV-Vis 光谱研究

测定配合物 **1** 和配合物 **2** 在色谱纯 DMSO 溶液中室温条件下的 UV-Vis 光谱,与文献报道的 Ru-edta 类配合物相似^[15]。如图 3 和图 4 所示,配合物 **1** 在 268 nm($\epsilon=2.52\times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)处有强吸收峰,

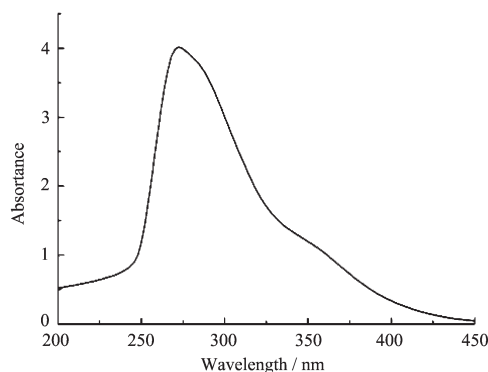


图 3 配合物 **1** 在 DMSO 溶液中的 UV-Vis 光谱

Fig.3 UV-Vis spectrum of the complex **1** in DMSO

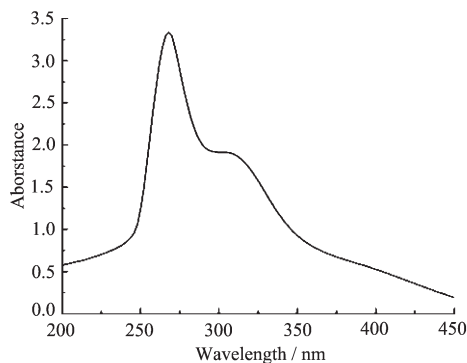


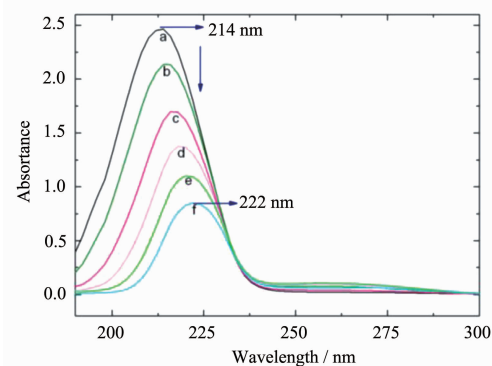
图 4 配合物 **2** 在 DMSO 溶液中的 UV-Vis 光谱

Fig.4 UV-Vis spectrum of the complex **2** in DMSO

配合物 **2** 分别在 264 nm($\epsilon=2.67\times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)和 304 nm($\epsilon=3.12\times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)处出现强吸收峰,在紫外区出现的类似吸收峰均归属为配体到 Ru(III)的荷移跃迁(LMCT)。

2.4 配合物与 DNA 作用的电子吸收光谱研究

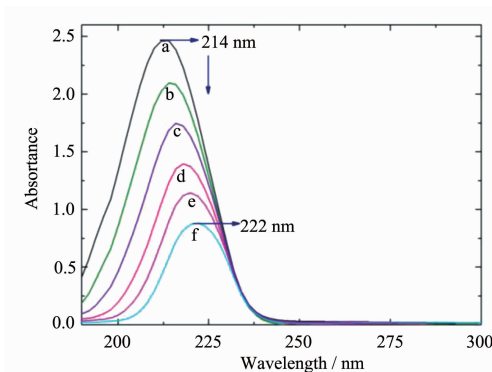
图 5、6 分别为配合物 **1** 和 **2** 与 DNA 作用的电子吸收光谱图,研究结果表明,随着 DNA 的加入,配合物 **1** 和 **2** 均产生了明显的减色效应,且伴有红移现象。根据文献报道,钌配合物能够以插入、静电和沟面结合 3 种方式与 DNA 作用,其中,插入模式尤为重要,配合物的很多性质都与插入结合有关。钌配合物与 DNA 结合,特别是以插入方式结合,可以使配合物的吸收光谱有减色效应,且最大吸收峰发生明显的红移,这符合 Long 提出的利用吸收光谱实验



(a) In the absence of DNA; (b) complex **1**+DNA (2 μL); (c) complex **1**+DNA (8 μL); (d) complex **1**+DNA (15 μL); (e) complex **1**+DNA(20 μL); (f) complex **1**+DNA (25 μL)

图 5 配合物 **1** 的紫外可见光谱

Fig.5 UV-Vis spectrum of the complex **1**



(a) In the absence of DNA; (b) complex **2**+DNA (2 μL); (c) complex **2**+DNA (6 μL); (d) complex **2**+DNA(10 μL); (e) complex **2**+DNA (15 μL); (f) complex **2**+DNA (20 μL)

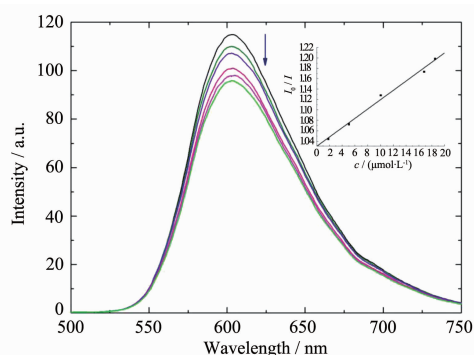
图 6 配合物 **2** 的紫外可见光谱

Fig.6 UV-Vis spectrum of the complex **2**

证明小分子与 DNA 分子发生插入作用的标准^[16]。电子吸收光谱的变化特征表明,配合物 **1** 和 **2** 均可能与 CT-DNA 发生了插入反应,我们通过荧光光谱滴定的方法予以证明。

2.5 配合物与 DNA 作用的荧光淬灭光谱研究

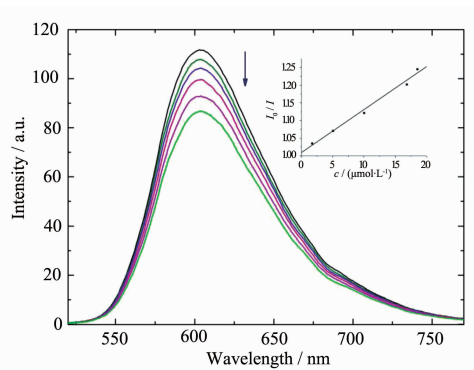
配合物 **1** 和 **2** 本身均无荧光,在 EB-DNA 体系中分别加入配合物 **1** 和 **2** 后,EB-DNA 的荧光强度降低,并且随着配合物浓度的增加,其荧光强度逐渐降低,这可能是由于配合物和 EB 争夺与 CT-DNA 的结合位点,使体系中游离的 EB 增多,从而使体系的荧光强度迅速降低^[17-18]。图 7-8 分别给出了配合物 **1** 和 **2** 与 EB-DNA 作用的荧光淬灭光谱图。从这些图我们可以看出,随着配合物浓度的增加,有明显的



Insert: the plot of I_0/I vs. c (I_0 is the emission intensity EB-DNA in the absence of complex **1**, I is emission intensity of EB-DNA in the presence of complex **1**, c is the concentration of complex **1**)

图 7 室温下配合物 **1** 与 EB-DNA 的荧光淬灭

Fig.7 Fluorescence quenching of complex **1** to EB-DNA system at room temperature



Insert: the plot of I_0/I vs c (I_0 is the emission intensity EB-DNA in the absence of complex **2**, I is emission intensity of EB-DNA in the presence of complex **2**, c is the concentration of complex **2**)

图 8 室温下配合物 **2** 与 EB-DNA 的荧光淬灭

Fig.8 Fluorescence quenching of complex **2** to EB-DNA system at room temperature

荧光淬灭现象,并且荧光发射峰位有明显蓝移。该实验结果表明,配合物 **1** 和 **2** 与 CT-DNA 的竞争结合取代了 EB 而与 DNA 结合,这也与电子光谱的实验结果相吻合。

在荧光淬灭光谱图的右上角给出了配合物的 Stern-Volmer 图。根据 Stern-Volmer 方程式^[19],以加入配合物前后 EB-DNA 的荧光强度比值(I_0/I)为纵坐标,配合物的浓度为横坐标,得到配合物与 EB 对 DNA 的竞争结合荧光淬灭拟合曲线,由图可见,配合物的(I_0/I) vs. c 作图均呈直线关系,基本上满足了 Stern-Volmer 方程,表明荧光淬灭是配合物取代了已插入 DNA 的 EB 的结果。

3 结 论

本文报道了 2 个新的单核 Ru(III)-edta 配合物: [Ru(Hedta)(4-Ptz)]·4H₂O (**1**)和[Ru(Hedta)(2,5-Pydc)]·3H₂O (**2**)。配合物 **1** 和 **2** 的电子吸收光谱表明配合物 **1** 和 **2** 均可能与 CT-DNA 发生了插入反应,与 EB-DNA 作用的荧光光谱表明随着配合物浓度的增加,有明显的荧光淬灭现象,并且荧光发射峰位有明显蓝移,证实了配合物 **1** 和 **2** 与 DNA 发生插入作用。

参考文献:

- [1] Sava G, Dyson P J. *Dalton Trans.*, **2006**,**16**:1929-1933
- [2] Casini A, Mastrobuoni G, Terenghi M, et al. *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2007**,**12**:1107-1117
- [3] Schluga P, Hartinger C G, Egger A, et al. *Dalton Trans.*, **2006**,**14**:1796-1802
- [4] SUN Jing (孙静), CHEN Jia-Xi (陈嘉曦), LIN Hai-Ling (林海玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**,**28**(1):45-49
- [5] YUAN Yi-Xian (袁益娴), CHEN Yu (陈禹), WANG Yi-Can (王贻灿), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2008**,**24**(8):1265-1271
- [6] XU Li (徐丽), CHEN Yu (陈禹), WU Jia-Huan (巫佳焕), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**,**29**(3):613-620
- [7] CHEN Lan-Mei (陈兰美), CHEN Jin-Can (陈锦灿), LIAO Si-Yan (廖思燕), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**,**28**(9):1843-1850
- [8] Łakomska I, Fandzloch M, Muziol T, et al. *Dalton Trans.*, **2013**,**42**:6219-6226
- [9] Paul H, Mukherjee T, Drew M G B, et al. *J. Coord. Chem.*,

- 2012,65**:1289-1302
- [10]Sathiyaraj S, Butcher R J, Jayabalakrishnan C. *J. Coord. Chem.*, **2013,66**:580-584
- [11]Jedd C, Etelka F. *Dalton Trans.*, **2003**,4243-4249
- [12]Detert H, Schollmeier D. *Synthesis*, **1999**:999-1004
- [13]Sheldrick G M. *SHELXS 97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, **1997**.
- [14]Sheldrick G M. *SHELXL 97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, **1997**.
- [15]Wang J Y, Gu W, Wang W Z, et al. *J. Coord. Chem.*, **2011, 64**:2321-2328
- [16]Long E C, Barton J K. *Acc. Chem. Res.*, **1990,23**:271-273
- [17]GUO Qiong(郭琼), LI Lian-Zhi(李连之), DONG Jian-Fang (董建方), et al. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), **2012,70**: 1617-1624
- [18]NIU Mao-Fei(牛茂斐), CHANG Wen-Ming(常文明), NIU Mei-Ju(牛美菊). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014,30**(9):2049-2056
- [19]Lakowicz J R, Webber G. *Biochemistry*, **1973,12**:4161-4170