

4-氯-2-(1*H*-咪唑并[4,5-*f*][1,10]菲咯啉)苯酚铜(II) 配合物的晶体结构及其与 DNA 的相互作用

寇莹莹* 任相浩

(北京市可持续城市排水系统构建与风险控制工程技术研究中心,
城市雨水系统与水环境教育部重点实验室,北京建筑大学,北京 100044)

摘要: 利用菲咯啉酮衍生物 4-氯-2-(1*H*-咪唑并[4,5-*f*][1,10]菲咯啉)苯酚(HL)设计合成了一种新的单核铜配合物[Cu(L)(5-Cl-sal)(DMF)]ClO₄·DMF(5-Cl-Hsal=5-氯-水杨醛),用元素分析和 X 射线单晶衍射等手段对配合物进行了表征。该配合物晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。用紫外吸收光谱、荧光光谱和凝胶电泳等方法研究了配合物与 DNA 的相互作用。结果表明,配合物以插入方式与 CT-DNA 结合,结合常数为 $1.02 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。同时配合物也能较大程度淬灭 EB-DNA 复合物的荧光,表观键合常数为 $4.37 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$,略小于经典键合常数 $10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。淬灭机理为动态淬灭。凝胶电泳实验研究表明配合物在 H₂O₂ 存在下可将 pBR322 质粒 DNA 切割为开环缺口型 DNA 和线型 DNA,配合物浓度越大,切割效果越好。机理研究显示,配合物切割 DNA 的反应是由羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和单线态氧($^1\text{O}_2$)作为活性物种的氧化切割过程。

关键词: 单核; 铜配合物; 晶体结构; DNA; 断裂

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)08-1429-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.157

Crystal Structure and DNA Interaction Property of Cu(II) Complex with 4-Chloro-2-(1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthrolin-2-yl)phenol

KOU Ying-Ying* REN Xiang-Hao

(Beijing Engineering Research Center of Sustainable Urban Sewage System Construction and Risk Control,
Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment, Beijing University of
Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: A new mononuclear copper complex [Cu(L)(5-Cl-sal)(DMF)]ClO₄·DMF (5-Cl-Hsal=5-chloro-salicylaldehyde) has been designed and synthesized by phenanthroline derivatives 4-chloro-2-(1*H*-imidazo [4,5-*f*][1,10]phenanthrolin-2-yl)phenol (HL). It was characterized by element analysis and X-ray single crystal diffraction. The crystal structure of complex belongs to triclinic system with space group $P\bar{1}$. Interactions of the complex with DNA binding have been investigated by absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy and agarose gel electrophoresis. The spectrophotometric studies show that the mode of binding of the complex could be intercalation and its binding constant K_b is $1.02 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. At the same time the complex can quench EB-DNA complexes to a large extent. The apparent binding constant value for the complex is $4.37 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, which is slightly less than the classical bond constant $10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. In addition, the quenching mechanism of complex is dynamic quenching. The agarose gel electrophoresis showed that the complex can cleave circular pBR322 plasmid DNA to both nicked and linear forms with addition of hydrogen peroxide, and the higher the

收稿日期: 2017-03-12。收修改稿日期: 2017-06-01。

北京建筑大学博士启动基金(No.00331614012)和北京市教育委员会 2016 年度科技计划一般项目(No.KM201610016006)资助。

*通信联系人。E-mail: kouyy@bucea.edu.cn

concentration, the better the cutting effect. The cleavage mechanism between the complex and plasmid DNA is likely to involve singlet oxygen $^1\text{O}_2$ and hydroxyl radical $\cdot\text{OH}$ as reactive oxygen species. CCDC: 702844.

Keywords: mononuclear; copper complex; crystal structure; DNA; cleavage

过渡金属铜离子是人体必需的生命元素之一, 是多种酶的活性中心, 并且由于具有较高的氧化还原电位, 使得 Cu(II)配合物具有良好的化学核酸酶活性^[1]。多年来, 铜配合物由于具有良好的水溶性和生物活性可以作为 DNA 探针、抗菌药物、抗肿瘤药物、人工核酸模拟酶等^[2-8]。

铜配合物的配体多为含氮杂环类配体, 其中最重要的一类为菲咯啉及 1,10-菲咯啉-5,6-二酮衍生物配体, 它们在药学、生命科学等领域发挥了重要作用^[9-12]。因此, 以菲咯啉及 1,10-菲咯啉-5,6-二酮衍生物为配体的过渡金属铜配合物就成为了生物化学家们研究人工化学核酸模拟酶的热点之一^[13]。

本文选用 1,10-菲咯啉-5,6-二酮衍生物 4-氯-2-(1*H*-咪唑并[4,5-*f*][1,10]菲咯啉)苯酚(HL)为配体设计合成了一个新型的单核铜金属配合物[Cu(L)(5-Cl-sal)(DMF)]ClO₄·DMF(5-Cl-Hsal=5-氯-水杨醛), 用元素分析和 X 射线单晶衍射等手段对配合物结构进行了表征。而后又用电子吸收光谱和荧光光谱等方法研究了配合物与 CT-DNA 的相互作用; 并用琼脂糖凝胶电泳对配合物的化学核酸酶活性及其机理进行了研究。研究结果对将菲咯啉酮衍生物-铜配合物发展为高效的人工化学核酸酶以及探寻新的 DNA 结构探针具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

小牛胸腺 DNA (CT-DNA)(BR) 和 pBR322 质粒 DNA, 购自华美生物工程公司; 溴化乙锭(EB)(AR), Fluka 公司产品; 琼脂糖, 购自 Sigma 公司, 西班牙进口分装; 其他试剂和溶剂均为分析纯产品, 购自北京国药集团化学试剂有限公司。

元素分析(C, H, N)、红外光谱、核磁共振、质谱、紫外可见吸收光谱和荧光光谱分别用 Perkin-Elmer 240 型元素分析仪、Bruker Vector 22 型傅立叶变换红外光谱仪、Bruker AM-400 超导傅立叶数字化核磁共振仪 ((TMS 为内标, DMSO-*d*₆ 为溶剂)、Bruker MAXIS 高分辨质谱仪 (德国 Bruker 公司)、JASCO-UV-570 型紫外可见分光光度计和 MPF-4 型荧光光

谱仪测定。凝胶电泳仪采用恒压恒流 DYY-III 型电泳仪。凝胶成像使用 UVITEC Cambridge 凝胶分析成像系统获得。

1.2 配体 HL 的制备

配体 HL 的结构如图 1 所示, 其合成方法参考文献^[14], 将其中的对甲基苯甲醛替换为 5-Cl-Hsal。元素分析按 C₁₉H₁₁ClN₄O 计算值 (%): C, 65.81; H, 3.20; N, 16.16; 实验值(%): C, 65.72; H, 3.24; N, 16.18。FT-IR(KBr, cm⁻¹): 3 442(N-H); 3 227(C-H); 3 061(O-H); 1 667, 1 627, 1 566, 1 486(C=C, 苯环骨架振动); 1 611(C=N, 芳杂环)。¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.80(d, 2H); 8.00(d, 2H); 7.32(s, 1H); 7.26(m, 2H); 7.05(d, 1H); 6.73(d, 1H); 5.00(s, 2H)。MS(*m/z*): 346.06([M]⁺)。

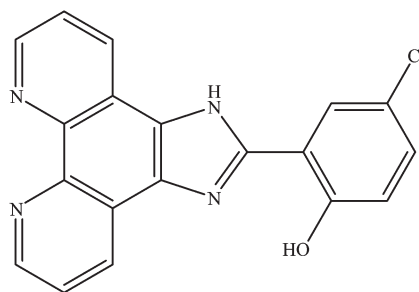


图 1 配体 HL 的结构

Fig.1 Structure of ligand HL

1.3 配合物[Cu(L)(5-Cl-sal)(DMF)]ClO₄·DMF 的制备

0.3 mmol Cu(ClO₄)₂·6H₂O 溶于 5 mL CH₂Cl₂, 加入 0.3 mmol HL 的 10 mL CH₂Cl₂/DMF 溶液和 0.3 mmol 的 5-Cl-Hsal, 磁力搅拌 8 h, 过滤得绿色溶液。室温下缓慢挥发溶剂, 5 周后得适于 X 射线衍射的绿色单晶。产率: 40%, 元素分析按 C₃₂H₂₈Cl₃ CuN₆O₉ 计算值(%): C, 47.42; H, 3.48; N, 10.37。实验值(%): C, 47.32; H, 3.53; N, 10.40。

1.4 配合物的晶体结构测定

配合物的晶体结构测定采用 Rigaku Saturn 型 X 射线衍射仪, 低温下采用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)作入射光源, 以 ω -2 θ 扫描方式收集衍射点。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进行用全

表 1 配合物的数据收集和处理参数

Table 1 Crystal data and structure refinement for the complex

Empirical formula	C ₃₂ H ₂₉ Cl ₃ CuN ₆ O ₉	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.598
Formula weight	810.49	μ / mm^{-1}	0.951
Temperature / K	113(2)	$F(000)$	828
Crystal system	Triclinic	Crystal size / mm	0.18×0.14×0.08
Space group	$P\bar{1}$	θ range for data collection / (°)	1.59~25.02
a / nm	1.035 7(2)	Limiting indices	$-9 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, -12 \leq l \leq 15$
b / nm	1.276 3(3)	Reflection collected, unique	9 793, 5 883 ($R_{\text{int}}=0.027$ 1)
c / nm	1.340 6(3)	Max. and min. transmission	0.927 8 and 0.847 5
$\alpha / (^\circ)$	85.29(3)	Data, restraint, parameter	5 883, 0, 466
$\beta / (^\circ)$	72.88(3)	Goodness of fit on F^2	1.038
$\gamma / (^\circ)$	85.18(3)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.060$ 7, $wR_2=0.172$ 9
V / nm^3	1.684 5(6)	R indices (all data)	$R_1=0.069$ 2, $wR_2=0.183$ 6
Z	2	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	1 238 and -523

矩阵最小二乘法修正。氢原子的位置由理论加氢得到,并使用骑式换型位置参数和固定的各向异性热参数加入结构精修。所有的计算使用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序包进行^[15-16]。有关衍射分析的实验条件、结构解析、修正方法和晶体学数据在表 1 中列出。

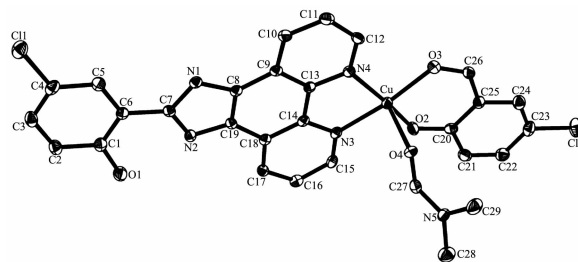
CCDC:702844。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构描述

配合物的晶体结构解析表明,它是由 1 个[Cu(L)(5-Cl-sal)(DMF)]⁺、1 个 ClO₄⁻和 1 个游离的 DMF 分子构成。[Cu(L)(5-Cl-sal)(DMF)]⁺的晶体结构如图 2 所示,部分键长和键角数据见表 2。在[Cu(L)(5-Cl-sal)(DMF)]⁺中,铜离子与 1 个配体 L 上的 2 个氮原子、1 个 5-Cl-sal 上的 2 个氧原子和 1 个 DMF 分子上的 1 个氧原子配位,从而形成畸变的四方锥构型。按照 Addison/Reedijk 几何标准,应用公式 $\tau=(\beta-\alpha)/60$ 计算得到的参数 τ ,是三角锥化结构程度指数。标准的四方锥和标准的三角双锥的 τ 值分别为

0 和 1。基于计算,配合物的 $\tau=0.08$ 。N3、N4、O2 和 O3 四个原子位于赤道平面,O4 位于顶点位置。铜离子背离平面距离为 0.012 7 nm。



Probability of ellipsoid is 30%; Hydrogen atoms and DMF molecule are omitted for clarity

图 2 [Cu(L)(5-Cl-sal)(DMF)]⁺的透视图及原子编号
Fig.2 Labeled scheme of [Cu(L)(5-Cl-sal)(DMF)]⁺

2.2 配合物的化学核酸酶活性研究

2.2.1 配合物与 DNA 相互作用的电子吸收光谱研究

配合物的电子吸收光谱随 CT-DNA 浓度的变化如图 3(a)所示。配合物浓度为 1 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,加入 CT-DNA 后,随着 DNA 浓度的增加,配合物的电子

表 2 配合物中部分键长(nm)和键角(°)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for the complex

Cu-O2	0.188 7(3)	Cu-O3	0.195 8(3)	Cu-O4	0.226 3(3)
Cu-N3	0.201 4(3)	Cu-N4	0.200 1(3)		
O2-Cu-O3	93.71(13)	O2-Cu-N3	90.14(13)	O2-Cu-N4	168.40(13)
O2-Cu-O4	91.47(12)	O3-Cu-N3	173.01(12)	O3-Cu-N4	92.70(13)
O3-Cu-O4	90.52(12)	O4-Cu-N3	95.21(12)	O4-Cu-N4	98.14(12)
N3-Cu-N4	82.56(14)				

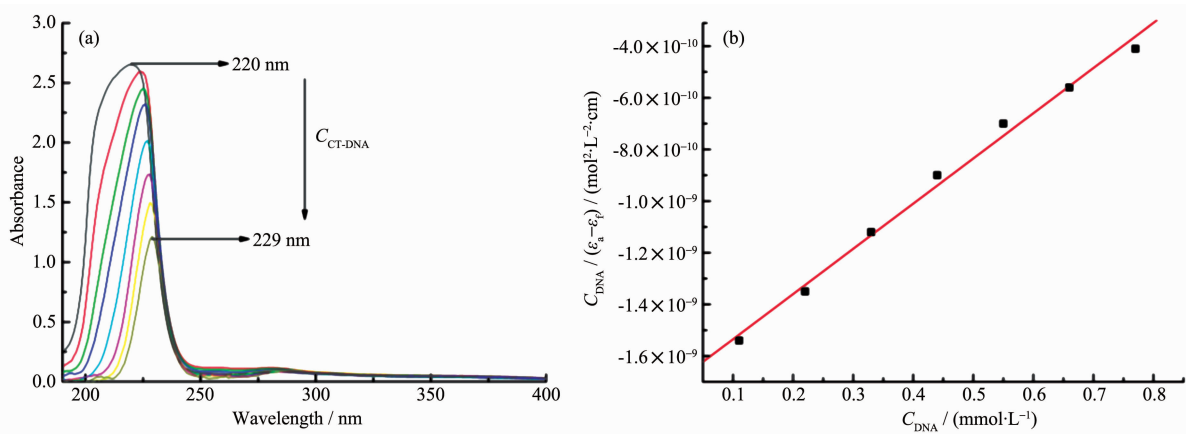


图 3 配合物与 CT-DNA 作用的电子吸收光谱图 (a) 和 $C_{\text{DNA}}/(\varepsilon_a - \varepsilon_f) \sim C_{\text{DNA}}$ 关系图 (b)

Fig.3 Absorption spectra of complex when interacting with CT-DNA (a) and plot of $C_{\text{DNA}}/(\varepsilon_a - \varepsilon_f)$ vs C_{DNA} (b)

光谱吸收峰位置红移 9 nm, 峰强度降低, 即为“减色效应”。通常减色效应伴随着红移现象^[17]; 增色效应伴随着蓝移现象^[18]。配体插入后与 DNA 碱基对发生了 π 电子堆积, 配体的 π^* 空轨道与碱基对的 π 轨道发生偶合, 使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁几率减小, 从而使得红移现象越来越明显, 吸收峰逐渐降低, 即配合物与 DNA 发生了插入作用^[19]。

为了进一步定量地比较配合物和 CT-DNA 的亲合力的大小, 根据配合物电子吸收峰强度随 DNA 浓度的变化, 用下列公式计算了配合物与 DNA 作用的结合常数 K_b ^[20]。

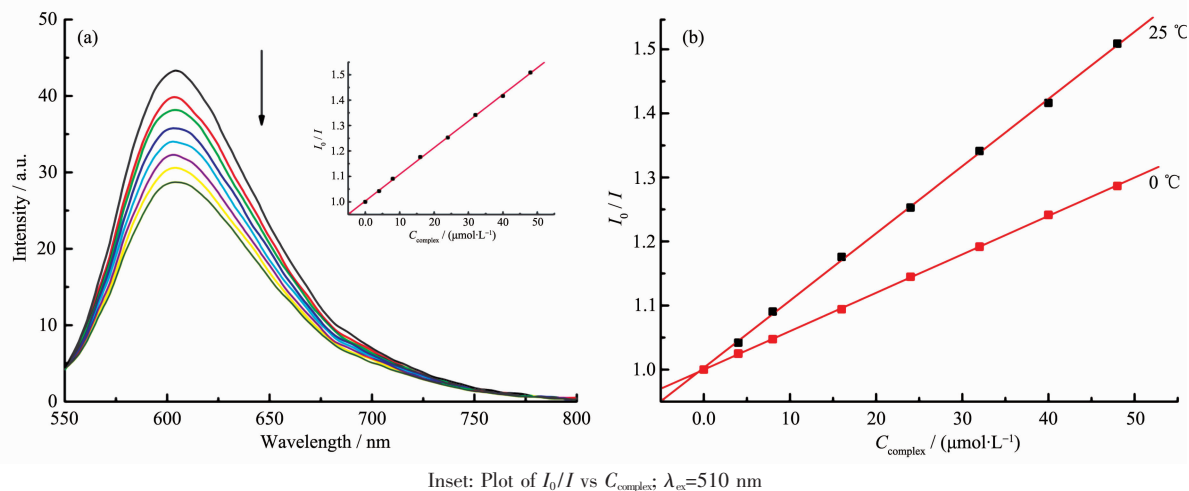
$$C_{\text{DNA}}/(\varepsilon_a - \varepsilon_f) = C_{\text{DNA}}/(\varepsilon_b - \varepsilon_f) + 1/[K_b(\varepsilon_b - \varepsilon_f)]$$

公式中 C_{DNA} 表示 DNA 碱基对的浓度, ε_a , ε_b 和 ε_f 分别表示 $A_{\text{obsd}}/(bC_{\text{complex}})$, 完全结合后的配合物的摩尔吸光系数和自由配合物的摩尔吸光系数。以 $C_{\text{DNA}}/$

$(\varepsilon_a - \varepsilon_f)$ 对 C_{DNA} 作图 (图 3(b)), 直线方程为 $y = 1.75 \times 10^{-6}x + 1.71 \times 10^{-9}$, 所得直线的斜率与截距的比值即为结合常数 K_b , 为 $1.02 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。研究结果表明, 配合物以插入方式与 DNA 结合。

2.2.2 配合物与 EB-DNA 相互作用的荧光淬灭研究

溴化乙锭(EB)本身没有荧光, 与 DNA 结合后, EB 分子插入到 DNA 碱基对中, 受到 DNA 中疏水环境的保护产生强烈的荧光, 避免了其激发态与水分子间发生能量交换产生非辐射淬灭, 因此 EB-DNA 有荧光。当加入配合物后, 配合物夺取 EB-DNA 分子中的 DNA 分子, 使其浓度降低产生的荧光被部分淬灭。如图 4(a) 所示, 随着配合物浓度的增加, EB-DNA 荧光强度逐渐降低, 表明配合物与 CT-DNA 的竞争结合取代了 EB。



Inset: Plot of I_0/I vs C_{complex} ; $\lambda_{\text{ex}} = 510 \text{ nm}$

图 4 (a) 配合物淬灭 EB-DNA 的荧光光谱图; (b) 在 25 和 0 °C 下的配合物淬灭 EB-DNA 的 Stern-Volmer 图

Fig.4 (a) Fluorescence quenching curves of EB bound to DNA by the complex; (b) Stern-Volmer plots for EB bounding to DNA by the complex at 25 and 0 °C

根据 Stern-Volmer 方程式^[21],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,做出 Stern-Volmer 图(图 4(a)插图)。配合物的荧光淬灭曲线呈直线,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。根据方程 $K_{EB}C_{EB}=K_{app}C_{complex}$, $K_{EB}=1.0\times 10^7\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($C_{EB}=4.0\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),计算出配合物的表观键合常数为 $4.37\times 10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$,略小于经典键合常数 $10^7\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[22],说明配合物与 CT-DNA 之间为中等键合作用。

荧光淬灭是指激发态的荧光分子通过各种外转换过程失去能量使荧光强度降低。静态淬灭是基态荧光分子与淬灭剂之间通过弱的结合生成复合物,且该复合物使荧光完全淬灭。而动态淬灭是激发态荧光分子与淬灭剂之间由分子碰撞作用而使其荧光淬灭。为了弄清配合物的淬灭机理,我们研究了不同温度下(0、25℃)配合物对 EB-DNA 复合物荧光的影响。如图 4(b)所示,应用 Stern-Volmer 方程: $I_0/I=1+KC_{complex}$ 对测试数据进行拟合,得到较好的线性关系。动态淬灭一般是由于扩散作用,且随着温度升高,斜率 K 应该增大。由图 4(b)可以看出配合物是动态淬灭机理^[23]。

2.2.3 琼脂糖凝胶电泳的研究

用琼脂糖凝胶电泳法对配合物进行了 DNA 切割研究。配合物的化学核酸酶活性主要依赖于配合物本身的性质、浓度以及反应时间等因素。当配合

物与超螺旋质粒 DNA 作用后,如果能引起 DNA 闭环超螺旋上的一条链出现一个缺口时,闭环超螺旋结构就变成开环缺口型;而当 2 条链在同一位置都发生断裂时,就变成线性结构。3 种结构的质粒 DNA 在琼脂糖凝胶电泳中的迁移速率不同,闭环超螺旋由于结构紧密,通过凝胶向正极移动,走在最前面(Form I),其次是线型(Form III),而开环缺口型由于结构松散,向正极移动受到抑制,走在最后面(Form II)^[24]。因此,将配合物与 pBR322 质粒 DNA 混合恒温,在接近生理条件下(pH=7.2, 37℃)测定了配合物的化学核酸酶活性。研究表明在氧化还原剂 H_2O_2 ($25\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)存在下,配合物才具有化学核酸酶活性,如图 5 所示。相同恒温时间条件下,配合物可将 pBR322 质粒 DNA 由 Form I 转化为 Form II,随着配合物浓度的增加,继续转化为 Form III。浓度越大, DNA 断裂程度越大。

为了探讨配合物对 DNA 的切割机理,在有氧的条件下, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=25\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{complex}}=100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 恒温 3 h, 研究了几种可能的抑制剂: 羟基自由基($\cdot\text{OH}$)淬灭剂 DMSO, 超氧态阴离子自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)淬灭剂 SOD, 单线态氧($^1\text{O}_2$)的抑制剂 NaN_3 和金属离子螯合剂 EDTA 等对配合物切割活性的影响^[25]。

图 6 是配合物在加入不同抑制剂的切割作用机理凝胶电泳图。由图可以看出,超氧态阴离子自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)淬灭剂 SOD(Lane 3)存在下,配合物对 DNA 的断裂没有明显改变,排除了超氧态阴离子自

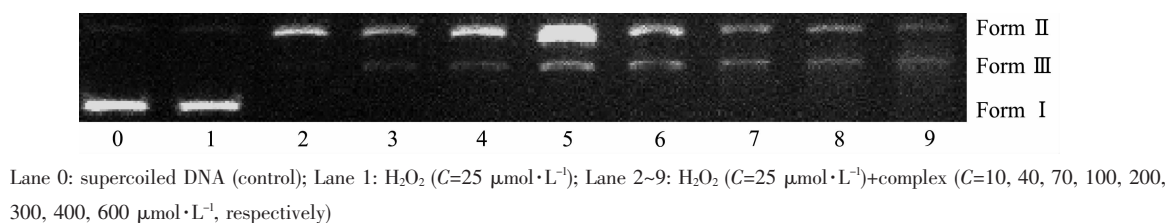


图 5 不同浓度配合物在 H_2O_2 ($25\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)存在下与 pBR322 质粒 DNA 的凝胶电泳图

Fig.5 Agarose gel electrophoresis of pBR322 plasmid DNA treated with complex with addition of hydrogen peroxide with different concentrations

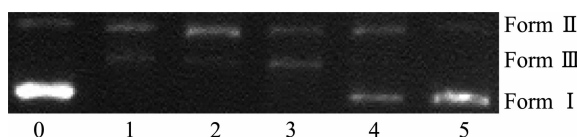


图 6 不同抑制剂下配合物($100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)在 H_2O_2 ($25\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)存在下与 pBR322 质粒 DNA 的凝胶电泳图

Fig.6 Agarose gel electrophoresis of pBR322 plasmid DNA treated with $C_{\text{complex}}=100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in the presence of H_2O_2 ($25\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and potential inhibitor agents

由基是反应过程中的活性物种的可能性。在羟基自由基($\cdot\text{OH}$)淬灭剂 DMSO(Lane 2)和单线态氧($^1\text{O}_2$)的抑制剂 NaN_3 (Lane 4)存在下,配合物对 DNA 的断裂减弱,表明了羟基自由基和单线态氧可能是反应过程中的活性物质。Lane 5 表示在 EDTA 存在下,配合物对 DNA 的断裂减弱。实验结果表明,配合物切割 DNA 的反应是由羟基自由基和单线态氧作为活性物种的氧化切割过程。

3 结 论

本文通过电子吸收光谱、荧光光谱和琼脂糖凝胶电泳等方法研究了新型单核铜配合物 $[\text{Cu}(\text{L})(5\text{-Cl-sal})(\text{DMF})]\text{ClO}_4\cdot\text{DMF}$ 的化学核酸酶活性。结果表明,配合物与 CT-DNA 以中等强度的插入方式发生作用,结合常数为 $1.02\times 10^3\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$;与 EB-DNA 荧光淬灭的表观键合常数为 $4.37\times 10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$,略小于经典键合常数 $10^7\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。淬灭机理为动态淬灭。在 H_2O_2 存在下,配合物具有 DNA 切割活性,配合物浓度越大,切割效果越好。在有氧条件下机理研究发现羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和单线态氧($^1\text{O}_2$)很可能是 DNA 切割反应中的活性物种。因此,可以推测配合物切割 DNA 的反应是由羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和单线态氧($^1\text{O}_2$)作为活性物种的氧化切割过程。本实验结果为今后设计更高效的铜配合物人工化学核酸酶和抗癌药物等提供了有价值的信息。

参考文献:

- [1] DING Yang(丁杨), REN Xiang-Xiang(任祥祥), WNAG Cai-Xia(汪彩霞), et al. *Chem. Res. Appl.*(化学研究与应用), **2010**,**22**(3):283-287
- [2] Dhar S, Senapati D, Das P K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:12118-12124
- [3] Kiran T, Vasavi C S, Punnnagai M, et al. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2017**,**95**:1254-1266
- [4] ZHANG Jun-Jun(张军军), LE Xue-Yi(乐学义). *Chem. Res. Appl.*(化学研究与应用), **2008**,**20**(2):126-131
- [5] Zhang D Y, Nie Y, Sang H, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, **457**:7-18
- [6] WANG Jian-Qing(汪剑青), HUANG Xue-Feng(黄雪峰), WEI Yan-Jun(魏燕君), et al. *Guangdong Chem. Ind.*(广东化工), **2009**,**36**(12):56-57
- [7] Mathiyar M, Surendran S, Nattamai S P B, et al. *Polyhedron*, **2016**,**118**(4):103-117
- [8] HUANG Ran-Tao(黄冉涛), LI Zheng-Dao(李政道), ZHAO Qiang(赵强), et al. *Chem. Reagents*(化学试剂), **2015**,**37**(12):1080-1084
- [9] Venugopal R, Ramasamy K, Mallayan P, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**:8208-8221
- [10] Lu L P, Zhu M L, Yang P. *J. Inorg. Biochem.*, **2003**,**95**(1): 31-36
- [11] Ramakrishnan S, Palaniandavar M. *J. Chem. Sci.*, **2005**,**117**(2):179-186
- [12] Venugopal R, Ramasamy K, Mallayan P, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**:8208-8221
- [13] Ferreira B J M L, Brando P, Meireles M, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2016**,**161**:9-17
- [14] Xu H, Zheng K C, Deng H, et al. *New J. Chem.*, **2003**,**27**: 1255-1263
- [15] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [16] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [17] Qian J, Gu W, Liu H, et al. *Dalton. Trans.*, **2007**,**10**:1060-1066
- [18] Tu C, Shao Y, Gan N, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,**43**:4761-4766
- [19] Tysoe S A, Baker A D, Strekas T C. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**:1707-1711
- [20] Wolfe A, Shimer G H, Meehan T. *Biochemistry*, **1987**,**26**(20):6392-6396
- [21] Lakowicz J R, Webber G. *Biochemistry*, **1973**,**12**:4161-4170
- [22] Cory M, McKee D D, Kagan J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**,**107**:2528-2536
- [23] Balón M, Muñoz M A, Carmona C, et al. *Biophys. Chem.*, **1999**,**80**:41-52
- [24] HUANG Ran-Tao(黄冉涛), LI Zheng-Dao(李政道), ZHAO Qiang(赵强), et al. *Chem. Res. Appl.*(化学研究与应用), **2016**,**28**(1):19-24
- [25] KOU Ying-Ying(寇莹莹). *Thesis for the Doctorate of Nankai University*(南开大学博士学位论文). **2009**.