

5-氟尿嘧啶卟啉锰/锌配合物的合成、光电性质及抗癌活性

任丽磊* 彭晓霞 王树军* 肖立伟 李泽强
(廊坊师范学院化学与材料科学学院, 廊坊 065000)

摘要: 合成了新型 5-氟尿嘧啶修饰的自由卟啉 5-(2-(5-氟尿嘧啶-3-基)乙氧基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(L)及其锰配合物(MnL)和锌配合物(ZnL)。通过紫外-可见光谱、红外光谱、核磁共振氢谱及高分辨质谱等手段进行了结构表征。研究了它们的荧光性质和电化学性质;应用标准磺酰罗丹明 B 法(SRB 法)测试了目标化合物对人肺癌细胞株 A549、人肝癌细胞株 Bel-7402 和人结肠癌细胞株 HCT-8 生长的抑制活性。结果表明:相同实验条件下,不同金属离子对配合物的荧光强度存在较大影响;锌配合物具有荧光猝灭的性质,而锰配合物未能观察到明显的荧光发射光谱;与自由卟啉和锌配合物相比,锰配合物除卟啉环发生氧化还原反应外, Mn^{2+} 自身也发生了氧化还原反应;抗癌活性测试显示锰配合物较其他 2 种化合物有较好的抗癌活性。

关键词: 金属卟啉; 5-氟尿嘧啶; 荧光; 电化学性质; 抗癌活性

中图分类号: O614.71⁺1; O614.24⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)06-0965-06

DOI: 10.11862/CJIC.2019.106

Syntheses, Spectral and Electrochemical Properties, Antitumor Activities of Manganese/Zinc Complexes with Porphyrin Modified by 5-Fluorouracil

REN Li-Lei* PENG Xiao-Xia WANG Shu-Jun* XIAO Li-Wei LI Ze-Qiang

(Faculty of Chemistry and Material Science, Langfang Teachers University, Langfang, Hebei 065000, China)

Abstract: One novel free porphyrin modified with 5-fluorouracil (5-(2-(5-fluorouracil-3-yl)-ethoxyphenyl)-10,15,20-triphenyl porphyrin, L) and its manganese complex (MnL), zinc complex (ZnL) were synthesized. They were characterized by UV-Vis, IR, ¹H NMR and MS. Their fluorescence properties and electrochemical properties were examined. The antitumor activities of them were evaluated by SRB assay *in vitro* against three human cancer cell lines. The results indicate that metal ions have a significant influence on the fluorescence intensity of complexes under the same experimental conditions: the fluorescence quenching was exhibited for zinc complex, but fluorescence signal had not been detected for manganese complex. The cyclic voltammetry of manganese complex was different from those of free porphyrin and zinc complex, which showed not only the redox of porphyrin ring but also the redox of Mn^{2+} ion. The biological tests revealed that manganese complex has a higher inhibitory rate than L and ZnL, but is less active than 5-fluorouracil.

Keywords: metalloporphyrin; 5-fluorouracil; fluorescence; electrochemical property; antitumor activity

5-氟尿嘧啶(5-FU)是临床使用的广谱抗癌药物,它能抑制胸苷酸合成酶,干扰 DNA 和 RNA 的合成,已成功应用于肠癌、胃癌、乳腺癌等实体癌的治疗^[1]。但由于首过代谢显著、脂溶性低、对癌细胞

选择性差,影响抗肿瘤疗效。为了降低其毒副作用,科研工作者对 5-FU 进行了大量的化学修饰^[2-4],结果表明,将 5-FU 适当衍生化,可提高其选择性,降低毒副作用。

收稿日期:2018-10-25。收修稿日期:2019-03-13。

河北省自然科学基金(No.B2014408009)和河北省教育厅青年基金(No.QN2014117)资助项目。

*通信联系人。E-mail:renll1409@163.com, d022036@mail.nankai.edu.cn

另一方面,卟啉及金属卟啉是一种重要而特殊的物质,具有独特的生物活性。对卟啉进行功能分子设计、合成,在光动力疗法^[5-6]及抗癌方面^[7-8]备受关注,有着十分广阔的应用前景。利用卟啉对恶性肿瘤有特殊的亲和力^[7]这一特点,将其与抗癌药物相连,组成卟啉-抗癌药物的二元体系,是近年来卟啉化学的研究热点之一,这种二元体系包括卟啉-BNCT 体系,卟啉-顺铂体系,卟啉-蒽醌体系^[9-11]等。研究表明,组合分子的抗癌疗效远远大于 2 种药物同时使用时的疗效。

基于这些考虑,本文合成了一种新型的 5-氟尿嘧啶卟啉化合物(L)及其锰配合物(MnL)、锌配合物(ZnL),对目标化合物的结构进行了表征,研究了它们的光、电性质和抗癌活性。以期筛选新的抗癌药物提供一定的基础数据支持。

1 实验部分

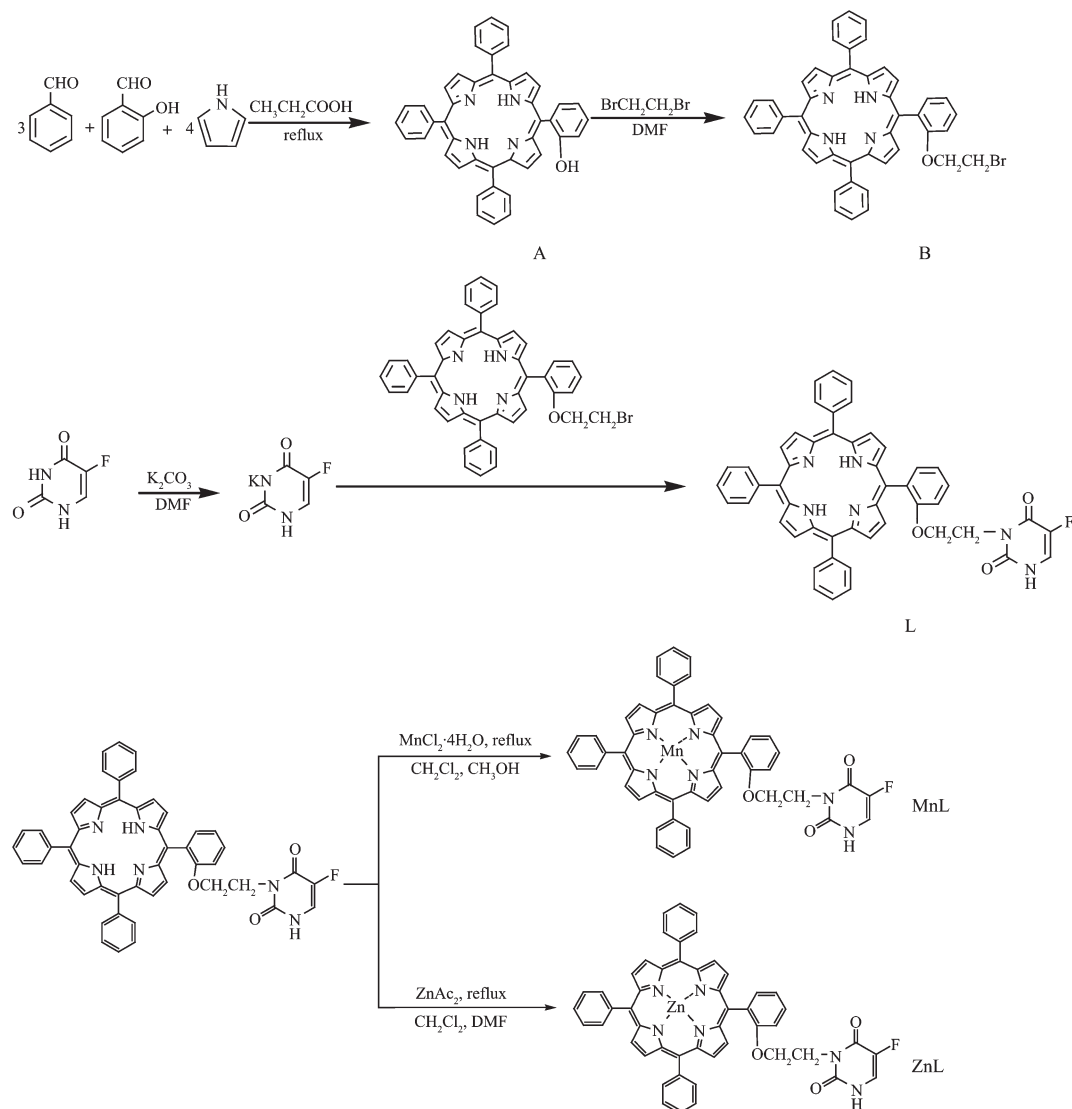
1.1 仪器和试剂

BRUKER AVANCE 400 型核磁共振仪;Agilent 6520 QTOF LC/MS 质谱分析仪;Shimadzu-2550 紫外-可见分光光度计;WGY-10 型荧光分光光度计;Prestige-21 傅立叶变换红外光谱仪;CHI660C 电化学工作站。

吡咯和 1,2-二溴乙烷(使用前重蒸),5-氟尿嘧啶(用前重结晶),所有试剂均为市售分析纯。5-邻羟基苯基-10,15,20-三苯基卟啉(A)和 5-邻(2-溴乙氧基)苯基-10,15,20-三苯基卟啉(B)参照文献^[12]合成。

1.2 化合物的合成

目标化合物的合成路线如 Scheme1 所示。



Scheme 1 Synthetic routes of the ligand and complexes

1.2.1 5-(2-(5-氟尿嘧啶-3-基)乙氧基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(L)的合成

在 100 mL 干燥的圆底烧瓶中,加入 130 mg(1 mmol)5-氟尿嘧啶和 30 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),搅拌使之溶解。加入焙烧过的无水 K_2CO_3 166 mg(1.2 mmol),于 80 °C 搅拌 1 h,使 5-氟尿嘧啶生成钾盐。然后加入 88 mg(0.12 mmol) 5-邻(2-溴乙氧基)苯基-10,15,20-三苯基卟啉,升温至 120 °C,搅拌,10 h 后停止。饱和 NaCl 溶液盐析,抽滤,蒸馏水洗涤,干燥。粗产品用柱色谱分离,用氯仿与丙酮体积比为 4:1 的混合液淋洗,收集第二色带,旋蒸干燥,得紫色晶体 L 23 mg,产率为 22%。 1H NMR($CDCl_3$, 400 MHz): δ -2.74(s, 2H, Pyrrole N-H), 4.10~4.12(t, 2H, OCH_2), 4.30~4.31(t, 2H, - NCH_2), 7.75~7.78(m, 4H, ArO-*o*, *m*, *p*-H), 7.99(s, 1H, C-H in 5-FU), 8.21~8.31(m, 15H, Ar-H), 8.81~8.83(m, 8H, Pyrrole-H); HRMS-ESI(m/z): $[M+H]^+$ 787.282 6,按 $C_{50}H_{35}FN_6O_3$ 计算值: 787.282 7; UV-Vis($CHCl_3$): $\lambda_{max}/nm(\epsilon/(L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}))$: 418(3.66×10^5), 514(1.46×10^4), 549(4.87×10^3), 589(3.41×10^3), 644(1.95×10^3); IR(KBr, cm^{-1}): $\nu(NH)$ 3 471, $\nu(CH)$ 2 924, $\nu(CO)$ 1 637, $\nu(C=C)$ 1 517, $\nu(COC)$ 1 136。

1.2.2 金属配合物 MnL、ZnL 的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中,加入 25 mg(0.032 mmol)化合物 L、20 mL 二氯甲烷,再加入 63 mg(0.32 mmol)氯化锰溶于甲醇制成的饱和溶液,电磁搅拌下回流,反应 1 h。冷却,蒸馏水洗涤,分液。有机层水浴蒸干。粗产品用氯仿与丙酮体积比为 4:1 的混合液洗脱。收集最浓绿色带,旋蒸浓缩,干燥得绿色固体 MnL 17 mg,产率为 63.6%。HRMS-ESI(m/z): $[M+H]^+$ 839.197 0,按 $C_{50}H_{33}FN_6O_3Mn$ 计算值: 839.197 3; UV-Vis($CHCl_3$): $\lambda_{max}/nm(\epsilon/(L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}))$: 478(1.67×10^5), 580 (1.15×10^4), 622 (1.03×10^4); IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(NH)$ 3 412, $\nu(CH)$ 2 922, $\nu(CO)$ 1 637, $\nu(C=C)$ 1 570, $\nu(COC)$ 1 240, $\nu(Mn-N)$ 1 010。

按上述方法,用 59 mg(0.32 mmol)乙酸锌代替氯化锰,得紫红色固体 ZnL 21.8 mg,产率为 80.3%。 1H NMR($CDCl_3$, 400 MHz): δ 4.12~4.13(m, 2H, OCH_2), 4.22~4.30(m, 2H, - NCH_2), 7.60~7.64(m, 4H, ArO-*o*, *m*, *p*-H), 7.85 (s, 1H, C-H in 5-FU), 8.18~8.24(m, 15H, Ar-H), 8.67~8.69(m, 8H, Pyrrole-H); HRMS-ESI(m/z): $[M+H]^+$ 848.188 4,按 $C_{50}H_{33}FN_6O_3Zn$ 计算值: 848.188 4; UV-Vis($CHCl_3$): $\lambda_{max}/nm(\epsilon/(L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}))$: 419(3.83×10^5), 547(1.48×10^4), 583(1.23×10^3); IR(KBr, cm^{-1}): $\nu(NH)$

3 471, $\nu(CH)$ 2 924, $\nu(CO)$ 1 637, $\nu(C=C)$ 1 575, $\nu(COC)$ 1 261, $\nu(Zn-N)$ 997。

1.3 荧光光谱的测定

以三氯甲烷为溶剂,配制浓度为 $10 \mu mol \cdot L^{-1}$ 的溶液进行荧光光谱的测定。荧光光谱测试条件:室温,样品池为 1 cm×1 cm×4 cm 石英池,激发狭缝 10 nm,发射狭缝 10 nm,激发波长为 420 nm,负高压:450 V,扫描范围:550~750 nm。

1.4 电化学测试

本实验中循环伏安法实验条件如下:采用三电极体系,玻碳电极为工作电极,铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。以二氯甲烷为溶剂,样品浓度为 $1 mmol \cdot L^{-1}$,支持电解质为 $0.1 mol \cdot L^{-1}$ 四丁基高氯酸铵,扫描速率 $50 mV \cdot s^{-1}$,测定前用高纯氩气除去体系中的氧气,在氩气气氛下进行循环伏安测试。

1.5 抗癌活性测试

胎牛血清购自北京元亨圣马生物技术研究, RPMI-1640 培养液购自 Invitrogen 公司, SRB 购自 Sigma 公司,酶标仪(MD 公司, M5 型)。人肺癌细胞株 A549、人肝癌细胞株 Bel-7402 和人结肠癌细胞株 HCT-8 均购自中国医学科学院基础研究所细胞中心。

应用磺酰罗丹明 B 蛋白染色法(SRB 法)检测目标化合物对癌细胞(A549、Bel-7402 和 HCT-8)增殖生长的抑制作用。步骤如下:接种对数生长期细胞于 96 孔培养板中, 37 °C, 5%(V/V) CO_2 培养 24 h。药物处理孔加入 $10 \mu L$ 样品溶液(终浓度:化合物为 $5 \mu g \cdot mL^{-1}$;混合物为 $50 \mu g \cdot mL^{-1}$),阳性药物孔加入终浓度为 $5 \mu g \cdot mL^{-1}$ 的 5-FU 进行处理;对照孔加入含等体积溶媒的培养基, 37 °C, 5%(V/V) CO_2 培养 72 h。弃去培养基,轻轻加入 $100 \mu L$ 4 °C 预冷的 50% TCA 固定细胞。先静置 5 min,然后再移至 4 °C 放置 1 h。倒掉固定液,蒸馏水洗涤 5 次去除 TCA,空气干燥 1 h。每孔加入 0.4% SRB 溶液 $80 \mu L$,室温染色 30 min。弃染液,1%醋酸洗涤 5 次充分去除未结合的 SRB,空气干燥。加入 $150 \mu L$ $10 mmol \cdot L^{-1}$ Tris-base(pH=10.5)溶解,用 M5 酶标仪于 510 nm 波长下测定 OD 值,以下列公式计算细胞生长抑制率(R_i):

$$R_i = (OD_{control} - OD_{compound}) / (OD_{control} - OD_{blank}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 紫外可见吸收光谱

从实验部分紫外数据可以看出:(1) 自由卟啉

的紫外可见光谱有 1 个 Soret 带和 4 个 Q 带。在 418 nm 处的强吸收是 Soret 带,由电子从基态 S_0 跃迁到最低激发单重态 S_2 产生;在 500~650 nm 之间的吸收带是 Q 带,由电子从基态 S_0 跃迁到最低激发单重态 S_1 产生,这些是卟啉的特征光谱;(2) 自由卟啉与 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 配位后, Q 带吸收峰由 4 个减少到 2 个。这是由于当金属离子与自由卟啉配位后,形成 N-M 键,配合物的对称性由 D_{2h} 变为 D_{4h} ,且能级靠近,表现为 Q I、Q IV 谱带消失,同时 Soret 带发生一定程度的位移。紫外光谱的明显变化说明金属离子与自由卟啉配位,生成了金属配合物^[13];(3) 与锌配合物相比,锰配合物的 Soret 带红移至 478 nm。分析原因为:2 种金属离子的相对离子半径顺序为 Mn^{2+} (88 pm) > Zn^{2+} (74 pm),而电负性 Mn^{2+} (1.5) < Zn^{2+} (1.6),因此锰对外层价电子的束缚力较弱,使得电子更易流向卟啉环,从而使卟啉环上的电子云密度升高,降低电子跃迁所需要的能量,使得 Soret 带红移较多^[14-15]。

2.2 红外光谱

根据文献^[16]对 3 种化合物的红外特征吸收光谱进行了经验归属,数据见实验部分。在自由卟啉中, 1 637 cm^{-1} 处的吸收峰是 5-FU 中羰基的伸缩振动吸收峰,同时在 1 136 cm^{-1} 处有醚键的特征吸收峰,这表明 5-FU 是以成醚的方式与卟啉侧端的乙氧链相连。而锰配合物、锌配合物的红外光谱数据中,分别在 1 010 和 997 cm^{-1} 处出现了新的强伸缩振动吸收峰,该峰归属于卟啉环内 Mn-N 键和 Zn-N 键的振动吸收,这表明卟啉环内的 2 个氢原子被金属取代形成了稳定的金属卟啉配合物。

2.3 核磁共振氢谱

3 种化合物的核磁共振氢谱数据列于合成部分,由数据可知:自由卟啉中环内 N-H 的化学位移在 -2.74 处,与卟啉环上苯环相连的 2 个 $-CH_2-$ 的化学位移值分别是 4.10~4.12 和 4.30~4.31, 5-FU 中的 C-H 在 7.99 处出现,而 5-FU 中的 N-H 由于没有处在屏蔽区,故它的 δ 为正,应在 9 以上。但由于受溶剂的影响,积分比又小,该峰未显示出来。再对比锌配合物的氢谱数据,与锌离子配位后,吡咯环内 NH 的化学位移消失,这是形成金属锌卟啉配合物的重要证据^[17]。

2.4 荧光光谱

卟啉具有典型的双荧光性质($S_2 \rightarrow S_0$ 和 $S_1 \rightarrow S_0$)。通常, $S_2 \rightarrow S_0$ 荧光只有在低温和极稀的溶液中才能

得到,本实验得到的是 $S_1 \rightarrow S_0$ 荧光。图 1 只给出了自由卟啉和锌配合物的荧光发射光谱图。从图 1 可知,自由卟啉的发射峰位于 651 和 715 nm 处,与吸收光谱中 Q 带成镜像对称。而锌配合物的发射峰出现在 599、645 nm 处,与自由卟啉相比,荧光特征峰蓝移 50~60 nm,同时荧光强度减弱,说明锌配合物具有一定的荧光猝灭性质^[17]。这是由于当卟啉环与锌配位后,吡咯 N 原子通过 σ 电子的给予与 Zn^{2+} 形成配位键,同时, Zn^{2+} 通过 d 电子的给予与 N 原子形成反馈 π 键,由于形成的反馈 π 键可以使卟啉环上的共轭体系的 π 电子密度增加,从而使荧光特征峰峰位发生改变并产生荧光猝灭效应。而具有顺磁性的锰配合物却观察不到荧光发射光谱,这是因为顺磁性金属卟啉配合物中 $\pi-\pi^*$ 激发单重态与中心金属的多重态之间发生较强的相互作用,使系间窜跃速率增大,导致最低激发单重态到基态的跃迁几率降低,产生荧光猝灭^[18]。

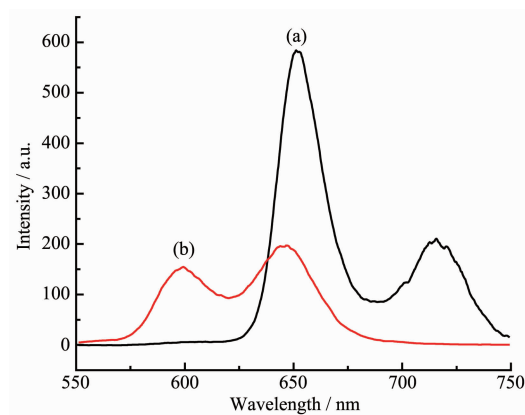


图 1 化合物 L (a)、ZnL (b) 的荧光光谱图

Fig.1 Fluorescence spectra of compounds L (a) and ZnL (b)

2.5 电化学性质

为了研究金属离子对卟啉配合物电化学性质的影响,用循环伏安法测试了 3 种化合物的电化学性质,测定结果及循环伏安曲线分别见表 1 和图 2。从图 2 可以看出,自由卟啉和锌配合物图形相似,在负电位区间,均呈现 2 对准可逆的氧化还原峰,对应于 2 个单电子还原过程。在正电位区间,自由卟啉呈现 1 对准可逆的氧化还原峰,而锌配合物呈现 2 对准可逆的氧化还原峰。由表 1 可以看出,化合物 L 和 ZnL 的第一氧化峰和第一还原峰的差值分别为 2.24 和 2.14 V,这与通常用来鉴定卟啉环发生氧化还原反应的 $\Delta E_{1/2} = (2.25 \pm 0.15)$ V 相一致^[19],也

表1 化合物 L、MnL 和 ZnL 在 CH_2Cl_2 溶剂中的氧化还原电势数据Table 1 Redox potentials of L, MnL and ZnL in CH_2Cl_2

Compound	Ring oxidation		Metal $E_{1/2}$	Ring reduction		$\Delta E_{1/2}$
	$E_{1/2}(2)$	$E_{1/2}(1)$		$E_{1/2}(1)$	$E_{1/2}(2)$	
L		1.01		-1.23	-1.55	2.24
MnL		1.13	-0.40($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$)	-1.52		2.65
ZnL	1.07	0.74		-1.40	-1.72	2.14

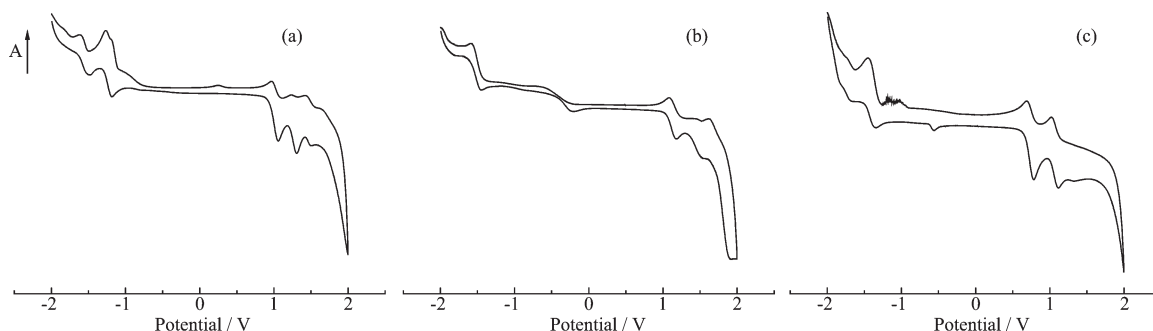


图2 化合物 L (a)、MnL (b) 和 ZnL (c) 的循环伏安曲线图

Fig.2 Cyclic voltammograms of compounds L (a), MnL (b) and ZnL (c)

与 Zemer 等^[20]的分子轨道理论计算值 2.18 V 一致。说明自由卟啉与锌配合物具有相同的电极反应过程,电子转移反应在卟啉环上进行,被氧化成 π 阳离子或还原为 π 阴离子,并进一步还原为二价阴离子。

锰配合物 MnL 的循环伏安曲线形状与自由卟啉相差很大。基于中心金属离子先于卟啉环氧化还原的观点,可认为其第一还原反应发生在金属 Mn 上,而其它氧化还原反应发生在卟啉环上^[21]。

从表 1 还可以看出,自由卟啉的第一还原半波电位 $E_{1/2}$ 为 -1.23 V,而锰配合物与锌配合物的第一还原半波电位 $E_{1/2}$ 分别变为 -1.52 和 -1.40 V,这是因为卟啉配体与金属离子配位后对称性增大,卟啉环更加稳定,还原较难进行,因而需要更高的负电位才能将其还原^[22]。

2.6 目标化合物对肿瘤细胞的抑制活性

采用 SRB 法测定了 3 个化合物对人肺癌细胞

株 A549、人肝癌细胞株 Bel7402 和人结肠癌细胞株 HCT-8 的抑制活性,结果见表 2。从表 2 可知:(1) 样品浓度为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,3 个化合物对 Bel7402 和 HCT-8 均有一定的抑制作用,而 MnL 对 A549 有一定抑制作用,自由卟啉和锌配合物对 A549 的抑制率为负值。3 个化合物抑制活性均低于阳性对照药 5-氟尿嘧啶,分析原因可能是目标化合物对细胞株的抑制有很强的选择性,对上述 3 种细胞株选择性较差,对其他细胞株的抑制活性将在后续工作中进行。(2) 锰配合物对 3 种细胞株的抑制率明显高于自由卟啉和锌配合物,抑制率分别为 24.32%、34.16% 和 23.54%,说明卟啉化合物的抗肿瘤活性与中心金属离子有关,锰卟啉对癌细胞的抑制活性较锌卟啉和自由卟啉要高很多,这与文献^[19]所得结论一致。(3) 锰配合物对人肺癌细胞株 A549 的抑制率最高,为 34.16%,也表明卟啉化合物的抗肿瘤活性具有一定的选择性,对不同的肿瘤细胞的作用机

表2 化合物 L、MnL 和 ZnL 对 A549、Bel7402 和 HCT-8 的抑制率

Table 2 Inhibition rates of L, MnL and ZnL to A549, Bel7402 and HCT-8

Compound	Inhibition rate to Bel7402	Inhibition rate to A549	Inhibition rate to HCT-8
L	7.72	-9.75	14.8
MnL	24.32	34.16	23.54
ZnL	4.55	-3.41	11.67
5-FU	70.57	79.39	68.32

理可能不一样。(4) 与文献^[16]对比,发现抑制率均低于文献值,说明当苯环上连有给电子基时对这 3 种细胞株的抑制率较大。与肿瘤 DNA 作用机制可能是:卟啉化合物优先以空间匹配及静电作用与 DNA 螺旋小沟中连续的 AT(A=腺嘌呤,T=胸腺嘧啶)富碱基区域进行沟槽结合^[23],其抗肿瘤活性与它们和 DNA 相互作用的强弱、结合模式及中心金属离子种类均有关。

3 结 论

通过亲核取代反应合成了 5-氟尿嘧啶修饰的自由卟啉 L 及其金属配合物 MnL 和 ZnL,采用现代分析测试手段表征了其化学结构。研究了目标化合物的荧光性质和电化学性质;测试了它们的抗癌活性。结果表明:金属离子对卟啉的荧光性质有显著影响,锌配合物荧光强度减弱,而具有顺磁性的锰配合物荧光信号消失;锰配合物的循环伏安曲线与自由卟啉、锌配合物不同,除了卟啉环发生氧化还原外,还发生了金属离子的氧化还原反应;锰配合物较其他 2 种化合物有明显的抗癌作用。

致谢:抑制活性由中国医学科学院药物研究所国家药物筛选中心测试,特此感谢。

参考文献:

- [1] Yang Y W, Lee J S, Kim I, et al. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **2007**,**66**:260-267
- [2] Toden S, Okugawa Y, Jascur T, et al. *Carcinogenesis*, **2015**,**36**(3):355-367
- [3] Vincent J, Mignot G, Chalmin F, et al. *Cancer Res.*, **2010**,**70**(8):3052-3061
- [4] Anitha A, Maya S, Krishna P C, et al. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **2014**,**8**(1):238-251
- [5] Moylan C, Sweed A M K, Shaker Y M, et al. *Tetrahedron*, **2015**,**71**(24):4145-4153
- [6] Zhang L, Lei J P, Ma F J, et al. *Chem. Commun.*, **2015**,**51**:10831-10834
- [7] Maytin E V, Anand S, Riha M, et al. *Clin. Cancer Res.*, **2018**,**3**:1-30
- [8] Ol'shevskaia V A, Zaitsev A V, Kalinin V N, et al. *Russ. Chem. Bull.*, **2014**,**63**(10):2383-2387
- [9] Prakash K, Sankar M. *Sens. Actuators B*, **2017**,**240**:709-717
- [10] Naik A, Rubbiani R, Gasser G. *Angew. Chem.*, **2014**,**126**:7058-7061
- [11] Arba M, Ihsan S, Ramadhan L O A N, et al. *Comput. Biol. Chem.*, **2017**,**67**:9-14
- [12] WANG Shu-Jun(王树军), PENG Yu-Ling(彭玉苓), ZHOU Xue-Wen(周学文). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(5):793-800
- [13] Gouterman M. *J. Chem. Phys.*, **1959**,**30**:1139-1161
- [14] Thomas D W, Martell A E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**,**78**(7):1335-1338
- [15] Pierini G D, Pinto V H A, Maia C G C, et al. *Luminescence*, **2017**,**32**:1-6
- [16] REN Li-Lei(任丽磊), PENG Xiao-Xia(彭晓霞), ZHAO Xiu-Li(赵秀丽), et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学), **2016**,**33**(12):1415-1419
- [17] PENG Yu-Ling(彭玉苓), WANG Shu-Jun(王树军), GUO Yu-Ming(郭玉明). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(7):1315-1323
- [18] SHA Qiu-Yue(沙秋月), YUAN Xue-Mei(袁雪梅), WANG Xiao-Yu(王小雨), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(7):1293-1302
- [19] Kadish K M, WANG Er-Kang(汪尔康). *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学), **1986**,**3**(3):1-7
- [20] Zemer M, Gouterman M. *Theor. Chim. Acta*, **1966**,**4**:44-63
- [21] Ke X Y, Kumar R, Sankar M, et al. *Inorg. Chem.*, **2018**,**57**:1490-1503
- [22] Norel L, Tourbillon C, Warnan J, et al. *Dalton Trans.*, **2018**,**47**:8364-8374
- [23] LI Ya(李雅), WANG Xiao-Mei(王晓梅), HAN Shi-Tian(韩士田), et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学), **2009**,**26**(3):316-320