

• 研究论文 •

带有位阻基团的钌多吡啶配合物与 DNA 键合及其光断裂 DNA 性质的研究

蒲小华^{a,b} 陈绘丽^a 韩高义^a 杨 频^{*a}

(^a 山西大学分子科学研究所 化学生物学与分子工程教育部重点实验室 太原 030006)

(^b 宝鸡文理学院化学化工系 宝鸡 721007)

摘要 合成了两个钌多吡啶配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{DMNP}](\text{ClO}_4)_2$ (Ru1) 和 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{BOPIP}](\text{ClO}_4)_2$ (Ru2), 应用元素分析、核磁共振对配合物结构进行了表征, 通过电子吸收光谱、荧光光谱、粘度实验以及凝胶电泳技术对配合物与 DNA 相互作用的性质进行了研究。结果表明, 配合物与 DNA 分子之间以插入模式结合。在紫外光照下, 两种配合物均能使质粒 pBR322DNA 断裂, 机理研究表明, 其光断裂 DNA 的活性氧化物种为单线态氧。

关键词 钌多吡啶配合物; DNA; 光断裂; 插入作用

DNA-binding and Photocleavage Studies on Polypyridyl Ruthenium(II) Complexes Containing Steric Hinderance Group

PU, Xiao-Hua^{a,b} CHEN, Hui-Li^a HAN, Gao-Yi^a YANG, Pin^{*a}

(^a Key Laboratory of Chemical Biology and Molecular Engineering of Education Ministry,

Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006)

(^b Department of Chemistry, Baoji University of Arts and Science, Baoji 721007)

Abstract The polypyridyl ruthenium(II) complexes of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{DMNP}]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{BOPIP}]^{2+}$ have been synthesized and their structures have been ascertained with elemental analysis and nuclear magnetic resonance spectra. The characteristics of the interaction of the complexes with CT-DNA were examined by Ultra-Vis absorption spectra, fluorescent spectra, viscosity measurements and gel electrophoresis technique. All data indicate that both complexes bind to double-stranded CT-DNA via the intercalative mode and $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{DMNP}]^{2+}$ binds more avidly to CT-DNA than $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{BOPIP}]^{2+}$. Noticeably, upon irradiation at 365 nm, the two complexes have been found to efficiently photocleave plasmid DNA, and the active oxygen species for the DNA cleavage in these complexes is singlet molecular oxygen.

Keywords polypyridyl ruthenium(II) complex; DNA; photocleavage; intercalation

八面体多吡啶配合物具有热力学稳定性好, 光化学和光物理信息丰富等特点, 这些配合物能够以插入、静电和沟面结合三种方式与 DNA 发生作用, 其中, 插入模式的研究最为引人关注^[1~5]。

我们曾经研究过系列八面体多吡啶类混配配合物与 DNA 的作用^[6~10], 发现它们均以插入模式与 DNA 结

合, 且在光照下可使 DNA 断裂, 从而为设计与 DNA 结合力强、以光切断 DNA 的新型抗癌剂提供了重要的依据。以往研究以及近期文献中, 涉及到的配体大都是平面性较好、位阻较小配体, 带位阻基团的配体配合物却鲜有报道, 它们可能具有某些新的配合物荧光性质和 DNA 切割能力等特点。为此, 我们设计合成了[4-(1H-

* E-mail: yangpin@sxu.edu.cn; Fax: 0351-7011022.

Received May 9, 2006; revised January 19, 2007; accepted April 23, 2007.

国家自然科学基金(Nos. 30470408, 20601018 和 20604014)资助项目。

imidazo[4,5-f](1,10) phenanthrolin-2-yl)-N,N-dimethylbenzenamine(简写为 DMNP), 2-(4-butoxyphenyl)-1*H*-imidazo[4,5-f](1,10)phenanthroline(简写为 BOPIP)及其钌配合物 [Ru(bpy)₂]DMNP(C1O₄)₂ (Ru1) 和 [Ru(bpy)₂]BOPIP(C1O₄)₂ (Ru2)(图 1). 利用元素分析、核磁共振等方法对其进行了结构表征, 并用电子吸收光谱、荧光光谱、粘度实验和凝胶电泳技术等手段研究配合物与 DNA 相互作用的性质, 虽然对[Ru(bpy)₂]DMNP(C1O₄)₂ 的光谱性质已经有过初步的研究^[11], 但是其对 DNA 粘度的影响, 光切割性质的研究还未见报道.

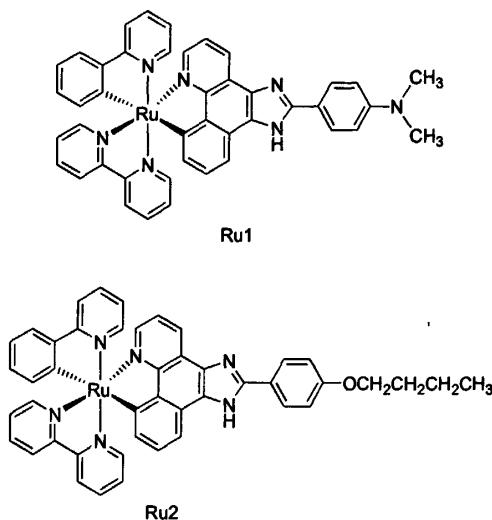


图 1 配合物 Ru1 和 Ru2 的结构式示意图

Figure 1 Structures of Ru1 and Ru2

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用试剂均为分析纯, 使用前未作进一步处理. 小牛胸腺 DNA 购自上海华美生物工程公司, 其浓度以 $\varepsilon=6600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 来确定. 质粒 pBR 322 DNA (B.R. 级) 和琼脂糖(电泳级)购自北京华美公司. 配合物及小牛胸腺 DNA 均用 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Tris-HCl 及 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl (pH=7.2) 缓冲液配制. 电泳缓冲液为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Tris-HCl, $18 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl (pH=8.5); TAE 电泳缓冲液为 $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Tris, $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 冰乙酸和 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA (pH=7.4). 所有缓冲溶液均使用三次蒸馏水配制. 测试所用仪器为 Perkin-Elmer LS 50B 荧光光谱仪; Hewlett Packard HP-8432 型紫外-可见光谱仪; Bruker DRX-300 MHz 核磁共振仪; VarioEL III 型微量元素分析仪(德国 EA 元素分析系统公司); Ubbelodhe 粘度测定仪; DYYIII 型电泳仪; UVPGDS 8000 凝胶成像

分析系统.

1.2 实验方法

测定吸收光谱、荧光光谱以及粘度实验均参照文献方法进行^[6~10,12,13].

凝胶电泳实验, 向 eppendorf 管中分别加入 pBR 322 DNA 和配合物溶液, DNA 终浓度为 $1.4 \times 10^4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 在 365 nm 波长的紫外光下照射一定的时间, 然后加入溴酚蓝溶液终止反应. 取一定体积的反应液在 90 V 电压下进行凝胶电泳 120 min, 取出凝胶, 用凝胶成像分析系统照相.

1.3 配体及配合物的合成

邻菲咯啉-5,6-二酮^[14]和 DMNP•3H₂O^[15]按文献方法合成.

对丁氧基苯甲醛的合成: 将 2.740 g (20 mmol, 2.15 ml) 正溴丁烷, 2.442 g (20 mmol) 对羟基苯甲醛, 2 g 无水 K₂CO₃ 和 50 mL 丙酮加热回流 6 h, 反应溶液逐渐变混浊, 反应完毕后旋转蒸发除去丙酮, 将所得产物溶于水, 用二氯甲烷萃取, 合并萃取液, 旋转蒸发除去二氯甲烷得黄色油状物对丁氧基苯甲醛.

BOPIP•1.5H₂O 的合成: 将 0.532 g 邻菲咯啉-5,6-二酮 (2.5 mmol), 0.623 g 对丁氧基苯甲醛 (2.5 mmol), 3.88 g 乙酸铵 (50 mmol) 和 40 mL 冰乙酸的混合物加热回流 2 h, 冷至室温, 用适量甲醇稀释, 加入大量水即有土黄色的沉淀析出, 收集沉淀并用水洗涤数次, 烘干, 纯化后得土黄色固体, 产率 78%. Anal. calcd for C₂₃H₂₀N₄O•1.5H₂O: C 69.86, H 5.86, N 14.17; found C 69.90, H 5.47, N 13.77.

[Ru(bpy)₂]DMNP(C1O₄)₂•3H₂O (Ru1) 和 [Ru(bpy)₂]BOPIP(C1O₄)₂•2H₂O (Ru2) 的合成参考文献[16]: 0.261 g cis-[Ru(bpy)₂Cl₂]•2H₂O 和 0.197 g DMNP•1.5H₂O (0.5 mmol) 在乙醇和水 (2:1, V:V) 的混合溶液中通氮气保护加热回流 3 h, 得深红色澄清溶液, 冷却至室温后加入高氯酸钠的饱和溶液, 得大量红色沉淀. 抽滤, 沉淀用少量水洗涤, 干燥, 纯化后得红色晶体, 产率 57%. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ : 9.27 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 9.12~9.06 (m, 4H), 8.44 (t, *J*₁=7.5 Hz, *J*₂=7.8 Hz, 2H), 8.36~8.25 (m, 6H), 8.12~8.07 (m, 4H), 7.82 (t, *J*₁=6.0 Hz, *J*₂=7.2 Hz, 4H), 7.57 (t, *J*₁=6.9 Hz, *J*₂=6.3 Hz, 2H), 7.15 (d, *J*=8.7 Hz, 2H), 3.27 (s, 6H). Anal. calcd for C₄₁H₃₂Cl₂N₉O₁₁Ru•3H₂O: C 48.96, H 3.91, N 12.53; found C 48.86, H 3.65, N 12.48.

[Ru(bpy)₂]BOPIP(C1O₄)₂•2H₂O 的合成方法同上. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ : 9.30 (dd, 2H), 9.09 (dd, 4H), 8.44 (t, *J*₁=8.7 Hz, *J*₂=9.0 Hz, 4H), 8.38~8.28 (m, 4H), 8.19~8.16 (m, 2H), 8.06 (d, *J*=5.4 Hz, 2H), 7.90~

7.79 (m, 4H), 7.56 (t, $J_1=6.6$ Hz, $J_2=6.6$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 4.32 (t, $J=6.3$ Hz, 2H), 1.98 (q, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.19 (t, $J=7.2$ Hz, 3H). Anal. calcd for $C_{43}H_{36}Cl_2N_8O_9Ru \cdot 2H_2O$: C 50.79, H 3.78, N 12.76; found C 50.91, H 3.93, N 12.58.

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

配合物的 MLCT 吸收峰的强度在存在有 DNA 时均有一定的减小, 这通常被认为是插入作用的特征之一。产生减色效应的原因是 DNA 碱基对与插入配体间发生 π 电子堆积, 使后者 π^* 空轨道上也有一定的电子填充, 从而使 MLCT 跃迁的几率减少。本文所合成的配合物 Ru1 和 Ru2, 在可见光区 460 nm 附近存在金属离子的 ($d\pi$ 轨道) 到配体 (π^* 轨道) 的电子转移跃迁 (MLCT 跃迁), 而 Ru1 在 341 nm 处的吸收带属于 $\pi-\pi^*$ 跃迁。从图 2 可以看出 Ru1 的吸收光谱的 IL 谱带 (DMNP) 和 MLCT 带随 DNA 的加入是逐渐降低的, IL (DMNP) 带的变化比 MLCT 带的变化明显。当 [DNA]:[Ru]=10:1 时, Ru1 在 459 nm 处最大吸收峰位移 2 nm, 减色率为 13.8%, 在 341 nm 处, 最大吸收峰位移 7 nm, 减色率为 23.8%。而相同条件下, Ru2 在 461 nm 处的 MLCT 跃迁红移至 468 nm ($\Delta\lambda=7$ nm), 减色率为 19.4%。这些结果表明, 两种配合物均以插入方式与 DNA 分子结合。

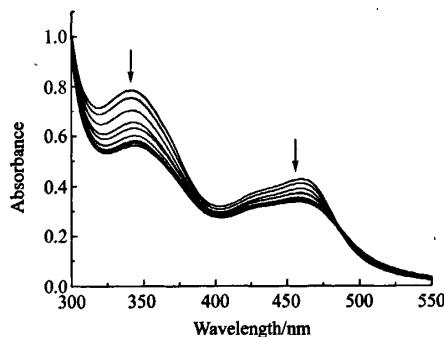


图 2 DNA 浓度对 Ru1 (20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 吸收光谱的影响

Figure 2 Effect of DNA concentration on UV-Vis spectra of Ru1 (20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

$$c_{\text{DNA}} = 0, 15, 30, 46, 90, 122, 152, 197, 287, 340 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2.2 荧光光谱

室温下, Ru1 在 Tris-HCl 缓冲液中发出微弱的荧光, 而 Ru2 则有较强的荧光, 可能是 DMNP 的单键较多, 振动模式多而使激发态能量有较多损失的缘故。荧光强度最大值分别出现在 591 和 593 nm, 我们测定了配合物随 CT-DNA 浓度增加的荧光光谱的变化。当以 460 nm 波

长激发时, 随着 DNA 浓度的增大, Ru1 和 Ru2 的荧光强度分别增强 2.2 和 1.6 倍(如图 4, 5 所示), 这是因为当配合物以插入方式与 DNA 分子结合以后, DNA 分子疏水的双螺旋链保护配合物分子不受水分子荧光淬灭的影响, 从而导致配合物的荧光增强。

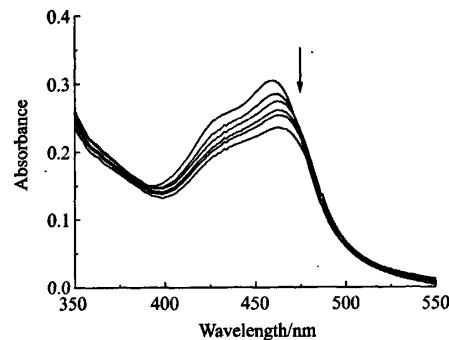


图 3 DNA 浓度对 Ru2 (20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 吸收光谱的影响

Figure 3 Effect of different DNA concentration on UV-Vis spectra of Ru2 (20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

$$c_{\text{DNA}} = 0, 90, 180, 270, 360, 450 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

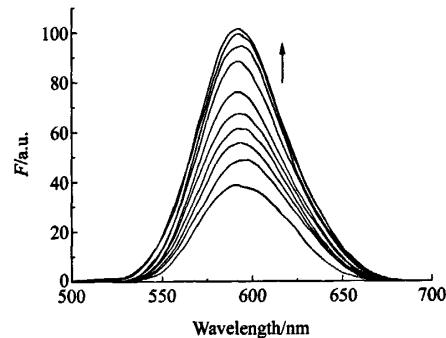


图 4 DNA 浓度对 Ru1 (20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 荧光光谱的影响

Figure 4 Effect of DNA concentration on fluorescent spectra of Ru1 (20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

$$c_{\text{DNA}} = 0, 30, 40, 60, 80, 100, 160, 200, 260, 380 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

图 6 是配合物的相对发光强度 (F/F_0) 随 DNA 浓度的变化曲线。荧光增强的程度反映了结合强度的大小, 因此, 与 DNA 的结合强度顺序为 Ru1>Ru2, 这与吸收光谱的结论一致。

发光淬灭实验也可用于检测配合物与 DNA 的作用强度。在存在和不存在 DNA 两种情况下, 配合物的相对发光强度 (F_0/F) 随淬灭剂 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 浓度变化的淬灭曲线如图 7 所示。从图可见, 在未加入 DNA 时, Ru1 和 Ru2 的发光减弱与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的浓度增加成简单的线性关系, 即符合 Stern-Volmer 方程; 加入 DNA 后, 曲线斜率减少, 减少的程度反映了配合物与 DNA 的结合能力, 即曲线的斜率越大, 配合物与 DNA 的结合力越小, 受

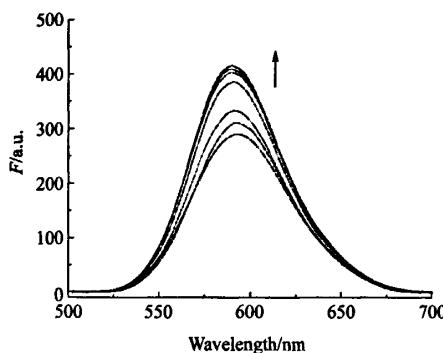


图 5 DNA 浓度对 Ru2 ($20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 荧光光谱的影响
Figure 5 Effect of DNA concentration on fluorescent spectra of Ru2 ($20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
 $c_{\text{DNA}} = 0, 10, 18, 32, 57, 69, 97, 130 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

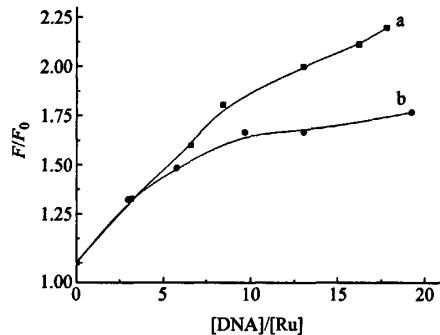


图 6 配合物的相对发光强度(F/F_0)随 DNA 浓度的变化曲线
Figure 6 Plots of relative emission intensity vs. $[\text{DNA}]/[\text{Ru}]$ ratio for complexes

a: Ru1 $c_{\text{DNA}} = 0, 60, 120, 200, 260, 380 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b: Ru2, $c_{\text{DNA}} = 0, 60, 140, 180, 260, 320, 360 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

保护的程度越小^[17], 加入 DNA 后, Ru1 淬灭曲线斜率接近于零, 表明它们受到 DNA 很好的保护, Ru2 淬灭曲线斜率比 Ru1 大, 说明 Ru2 与 DNA 的作用没有 Ru1 强。

2.3 粘度研究

通常在缺少高精度晶体结构数据和核磁数据的情况下, 粘度这种对 DNA 长度变化比较敏感的流体力学方法是检测溶液状态下配合物与 DNA 作用模式的最有效的手段^[12,13,18]。图 8 为配合物 Ru1 和 Ru2 对 DNA 溶液相对粘度的影响, 从图中可以看出, 两个配合物的粘度都随配合物浓度的增加而增加, 它们通过插入方式与 DNA 结合。粘度曲线的斜率大小顺序是 Ru1>Ru2, 表明配合物与 DNA 键合能力的大小趋势是 Ru1>Ru2。这是由于配合物先插入到 DNA 的碱基对中, 使 DNA 的相邻碱基对的距离变大, 从而导致 DNA 双螺旋伸长, DNA 溶液的粘度增加。结合前面的吸收光谱我们判定

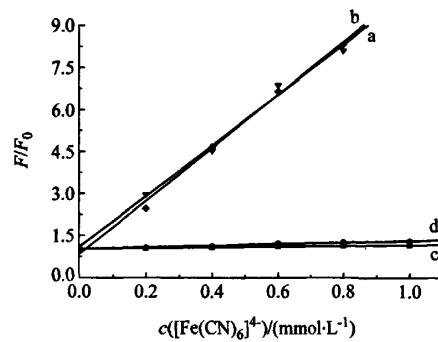


图 7 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 对配合物的荧光淬灭图
Figure 7 Emission quenching curves of complexes with increasing concentration of quencher
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$, $[\text{DNA}]/[\text{Ru}] = 40:1$, $[\text{Ru}] = 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (a) Ru1, (b) Ru2, (c) Ru1+DNA, (d) Ru2+DNA

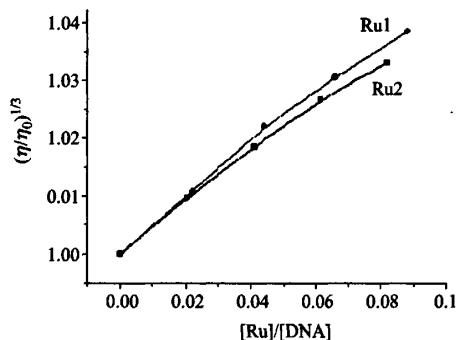


图 8 配合物对 CT-DNA 粘度的影响
Figure 8 Effects of increasing amounts of the complexes Ru1, Ru2 on the viscosities of CT-DNA at $(31 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, $[\text{DNA}] = 0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

配合物与 DNA 是通过插入模式作用的。

2.4 凝胶电泳

将配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{DMNP}]^{2+}$ 和 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{BOPIP}]^{2+}$ 以不同的浓度, 在相同的光照时间下进行 DNA 断裂的比较实验。配合物 DNA 光断裂能力的凝胶电泳结果见图 9, 10。配合物光断裂 DNA 的浓度梯度实验表明: 我们所合成的钌(II)多吡啶配合物在一定的浓度有光断裂 DNA 的性质, 随着配合物的浓度增大, 配合物对 DNA 断裂的能力增强。

根据浓度梯度实验, 我们选择合适的浓度, 进行不同时间紫外光照的时间梯度实验(如图 11, 12 所示)。从图可知, 随着配合物与 DNA 断裂体系光照时间的延长, DNA 断裂的程度增大。



图 9 配合物 Ru1 对 pBR322DNA 的光切割实验

光照时间: 150 min, 1~8 泳道配合物的浓度分别为 0, 8, 12, 16, 20, 30, 40, 80 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Figure 9 Photoactivated cleavage of pBR322DNA by Ru1 after 150 min irradiation at 365 nm (the concentration of complex in lane 1~8: 0, 8, 12, 16, 20, 30, 40, 80 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

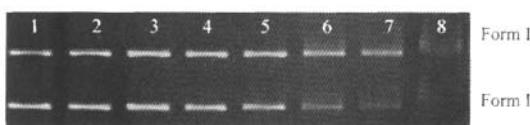


图 10 配合物 Ru2 对 pBR322DNA 的光切割实验

光照时间: 150 min, 1~8 泳道配合物的浓度分别为 0, 4, 8, 12, 16, 20, 30, 40 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Figure 10 Photoactivated cleavage of pBR 322 DNA by Ru2 after 150 min irradiation at 365 nm (the concentration of complex in lane 1~8: 4, 8, 12, 16, 20, 30, 40 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)



图 11 不同光照时间对配合物 Ru1 切割 pBR322DNA 的影响

1 泳道为对照, 不加配合物, 其他泳道配合物浓度为 20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 第 1~8 泳道的光照时间为 210, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 min

Figure 11 Photoactivated cleavage of pBR 322 DNA by Ru1 upon irradiation at 365 nm for different time (lane 1: DNA alone; the concentration of complex in lanes 2~8 is 20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; Irradiation time for lanes 1~8: 210, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 min)



图 12 不同光照时间对配合物 Ru2 切割 pBR322DNA 的影响

1 泳道为对照, 不加配合物, 其他泳道配合物浓度为 20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 第 1~8 泳道的光照时间为 210, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 min

Figure 12 Photoactivated cleavage of pBR322DNA by Ru2 upon irradiation at 365 nm for different time (lane 1: DNA alone; the concentration of complex in lanes 2~8 is 20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; Irradiation time for lanes 1~8: 210, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 min)

3 结论

合成了钉配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{DMNP}](\text{ClO}_4)_2$ (Ru1) 和 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{BOPIP}](\text{ClO}_4)_2$ (Ru2), 实验结果表明, 尽管增大了插入配体的空间位阻, 但并不影响它们与 DNA 的键合模式的改变, 只是导致配合物与 DNA 结合力的减小。配合物 Ru1 插入 DNA 的能力比 Ru2 强, Ru1 对 pBRDNA 的断裂效率高于 Ru2, 它们光断裂 DNA 的活性氧化物种为单线态氧。

References

- Erkkila, K. E.; Odom, D. T.; Barton, J. K. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2777.
- Krotz, A. H.; Hudson, B. P.; Barton, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12577.
- Holmlin, R. E.; Dandliker, P. J.; Barton, J. K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2714.
- Kelley, S. O.; Barton, J. K. *Met. Ions Biol. Syst.* **1998**, 26, 211.
- Barton, J. K. *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 873.
- Jin, L.; Yang, P. *Chin. J. Chem.* **1997**, 15, 107 (in Chinese). (斯兰, 杨频, 中国化学, 1997, 15, 107.)
- Jin, L.; Yang, P. *J. Inorg. Biochem.* **1997**, 68, 79.
- Jin, L.; Yang, P.; Li Q.-S.; Yang, B.-S. *Chem. Res. Chin. Univ.* **1997**, 13, 201. (斯兰, 杨频, 李青山, 杨斌盛, 高等学校化学研究, 1997, 13, 201.)
- Jin, L.; Yang, P. *Microchem. J.* **1998**, 58, 144.
- Song, Y. F.; Yang, P. *Polyhedron* **2001**, 20, 501.
- Wu, J. Z.; Yang, G.; Chen, S.; Ji, L. N.; Zhou, J. Y.; Xu Y. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 283, 17.
- Han, G.-Y.; Yang, P. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59, 925 (in Chinese). (韩高义, 杨频, 化学学报, 2001, 59, 925.)
- Han, G. Y.; Yang, P. *J. Inorg. Chem.* **2002**, 91, 230.
- Hiort, C.; Lincoln, P.; Norden, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3448.
- Jing, B.-W.; Wu, T.; Zhang, M.-H.; Shen, T. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, 21, 395 (in Chinese). (敬炳文, 吴韬, 张曼华, 沈涛, 高等学校化学学报, 2000, 21, 395.)
- Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3334.
- Kumrs, C. V.; Barton, J. K.; Tuno, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5518.
- He, X.-F.; Xu, H. *Chem. Res.* **2005**, 16, 5 (in Chinese). (贺小凤, 徐宏, 化学研究, 2005, 16, 5.)