

• 研究论文 •

双过氧钒配合物与 3-取代吡啶相互作用的 NMR 研究

易平贵^{*a,b} 于贤勇^{a,b} 张峻^b 郑柏树^a
黄昊文^{a,b} 曾云龙^a 陈忠^b

(^a 湖南科技大学化学化工学院 分子构效关系湖南省普通高等学校重点实验室 湘潭 411201)

(^b 厦门大学物理系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 为探讨有机配体上取代基团对反应平衡的影响, 在模拟生理条件下(0.15 mol/L NaCl 溶液), 应用多核(¹H、¹³C 和 ⁵¹V)多维(DOSY)以及变温 NMR 技术研究双过氧钒配合物[OV(O₂)₂(D₂O)]⁻/[OV(O₂)₂(HOD)]⁻(简称为 dpV)与 3-取代吡啶的相互作用, 并首次报道了一些物种的 NMR 化学位移. dpV 与有机配体的反应性从强到弱的顺序为: 吡啶>烟酸根>烟酸甲酰胺≈烟酸甲酯, 这说明吡啶环上取代基影响反应平衡. 竞争配位导致一系列新的 6 配位的过氧钒物种生成. 密度泛函计算结果合理地解释了实验结果, 并表明溶剂化效应在反应中起重要作用.

关键词 双过氧钒配合物; 3-取代吡啶; 相互作用; 核磁共振; 理论计算

NMR Studies on Interactions between Diperoxovanadate Complex and 3-Substituted Pyridines

YI, Ping-Gui^{*a,b} YU, Xian-Yong^{a,b} ZHANG, Jun^b ZHENG, Bai-Shu^a
HUANG, Hao-Wen^{a,b} ZENG, Yun-Long^a CHEN, Zhong^b

(^a Hunan College Key Laboratory of QSAR/QSPR, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201)

(^b State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract To understand the substituting group effects of organic ligands on the reaction equilibrium, the interactions between a diperoxovanadate complex [OV(O₂)₂(D₂O)]⁻/[OV(O₂)₂(HOD)]⁻ (abbr. dpV) and a series of 3-substituted pyridines in solution were explored using multinuclear (¹H, ¹³C, and ⁵¹V) magnetic resonance, DOSY, and variable temperature NMR in 0.15 mol/L NaCl ionic medium for mimicking the physiological condition. Some direct NMR data were given for the first time. The reactivity among the 3-substituted pyridines towards dpV takes the order of pyridine>nicotinate>*N*-methyl nicotinamide≈methyl nicotinate. The competitive coordination results in the formation of a series of new six-coordinated peroxovanadate species [OV(O₂)₂L]ⁿ⁻ (L=3-substituted pyridines, *n*=1 or 2). The results of density functional calculations provided a reasonable explanation of the relative reactivity of the 3-substituted pyridines. Solvation effects play an important role in these reactions.

Keywords diperoxovanadate; 3-substituted pyridine; interaction; NMR; theoretical calculation

过氧钒配合物是一类具有重要生理功能的含钒物种, 生物体外和体内实验均表明它们具有较强的类胰岛

* E-mail: yipinggui@sohu.com

Received February 25, 2008; revised May 26, 2008; accepted June 18, 2008.

国家自然科学基金(Nos. 20772027, 20803020)、973 子课题(No. 2003CB716005)、湖南省自然科学基金(No. 06JJ30004)、中国博士后科学基金(No. 20070410805)、湖南省教育厅青年项目(No. 06B028)、固体表面物理化学国家重点实验室资助项目和湖南科技大学博士基金(No. E-55107)资助项目.

素和抗肿瘤活性,是一类潜在的可发展成抗糖尿病和肿瘤的药物,因此引起人们的广泛关注^[1].在生理条件下,由于中心金属钒具有灵活多样的配位方式,导致它们生物效应的机理十分复杂.因此,钒化合物及其相关的钒化学已成为化学和生命科学领域的研究重点和热点之一^[2~4].例如,Orvig^[5]和 Posner^[6]课题组合成许多+3,+4和+5价的含钒化合物(包括过氧钒化合物)并研究它们在生物体外和体内的类胰岛素活性;而 Crans^[7]课题组则通过研究不同的含钒化合物,发现含钒物种的配位方式及其所处的环境对其生理活性有较大的影响;Pettersson等^[8]采用⁵¹V NMR结合电势,系统研究了过氧钒物种和咪唑或 α -丙组二肽相互作用体系的物种组成及分布;Tracey等^[9,10]也研究了组氨酸及其衍生物和过氧钒化合物相互作用的平衡常数.因此,对过氧钒物种与有机配体间的配位化学性质的研究已成为揭示其生物活性的重要基础.

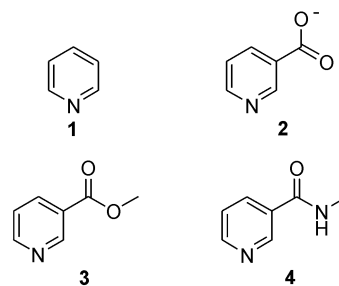
本课题组先前也采用NMR结合理论计算研究了过氧钒配合物与不同有机配体的相互作用和配位方式^[11~21],特别是三元体系 $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{picoline-like}$ (皮考啉衍生物)的相互作用,详细考察了皮考啉衍生物上取代基对反应平衡的影响^[11].作为该方面工作的深入和扩展,本文利用多核(¹H, ¹³C和⁵¹V)多维(DOSY)、变温NMR等谱学方法结合理论计算,侧重研究过氧钒配合物与3-取代吡啶在生理条件下的相互作用,考察相互作用的模式、物种的配位方式以及新物种的溶液结构,以揭示相互作用的规律和机制.

1 实验与方法

主要仪器为Varian NMR System 500 MHz超导核磁共振仪.NMR实验的主要测试条件:温度为20℃,溶剂为NaCl(0.15 mol/L)重水溶液,¹H和¹³C NMR谱以DSS为内标,⁵¹V NMR谱以 VOCl_3 为外标.¹H NMR谱的主要测试参数:脉冲重复时间4.0 s,脉冲宽度5.0 μs ,采样时间2.0 s,谱宽10 kHz.¹³C NMR谱的主要测试参数:脉冲重复时间1.8 s,脉冲宽度4.0 μs ,采样时间0.8 s,谱宽50 kHz,累加5000次,谱图采用2 Hz展宽因子处理,傅立叶变换点数128 k.⁵¹V NMR谱的主要测试参数:脉冲宽度5.0 μs ,谱宽100 kHz,采样时间0.1 s,脉冲重复时间0.1 s,累加256次,傅立叶变换点数128 k,谱图采用10 Hz展宽因子处理.二维扩散排序谱(DOSY)采用脉冲序列BPPSTE^[22],主要测试参数:脉冲重复时间2.0 s,采样时间2.0 s,梯度场脉冲持续时间 $\delta=1.0$ ms,最大梯度场强度60 G/cm,扩散延迟时间 $\Delta=50$ ms, $\pi/2$ 和 π 脉冲间隔 $\tau=0.5$ ms,NMR试验中的自扩散系数

通过逐渐增强梯度场强度获得,不同的体系自扩散时间,一般都需要优化.本DOSY实验采用15组不同的梯度场强度,每个梯度场强度下累加16次,所用的时间约为20 min.

实验所用的试剂如 NaHCO_3 , NH_4VO_3 , NaCl, 30% H_2O_2 , 吡啶(pyridine, 缩写: Py, **1**)和烟酸(nicotinate acid)等均为国产分析纯试剂,烟酸甲酯(methyl nicotinate, 缩写: Me-nic, **3**),烟酸甲酰胺(*N*-methyl nicotinamide, 缩写: *N*-Me-nicamide, **4**)为阿法埃莎公司产品,所有试剂未经进一步纯化,重水为北京汉威士波谱公司产品,实验用水均为蒸馏水.烟酸根(nicotinate, 缩写: nic, **2**)通过 NaHCO_3 与烟酸以1:1(物质的量之比)混合后在线合成得到,见图式1.下文提及的过氧物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{D}_2\text{O})]^-/[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{HOD})]^-$ (缩写为dpV)通过 NH_4VO_3 和 H_2O_2 以1:5的物质的量比在重水溶液中混合后在线合成得到.



图式 1 3-取代吡啶的结构

Scheme 1 Structures of 3-substituted pyridines

1—pyridine; 2—nicotinate; 3—methyl nicotinate; 4—*N*-methyl nicotinamide

计算方法采用自旋限制的密度泛函B3LYP方法^[23,24],对金属中心V采用Lan12dz赝势基组,对C, H, O和N则采用6-31+G*基组.所有物种都进行了结构全优化和振动频率计算,以确保稳态结构没有虚频而过渡态只有1个虚频.在每个物种优化的气相结构基础上,采用PCM模型^[25,26](Polarizable Continuum Model)进行单点能计算,以描述溶剂化影响.所有计算都在Gaussian 03程序包^[27]上进行,报道的所有能量均为 $\Delta G(298\text{ K})$ 并以kJ/mol为单位.

2 结果与讨论

2.1 dpV与3-取代吡啶相互作用体系的⁵¹V NMR研究

当不同物质量的烟酸根分别加入双过氧钒dpV(0.2 mol/L)溶液后,相应地都在 $\delta -707$ 附近出现新的谱峰,归属于新产生的物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{nic})]^{2-}$ (缩写为dpV(nic))见图1所示.图1(a)为底物dpV的⁵¹V NMR谱,它在 $\delta -692$ 附近产生一个较大的谱峰^[11~20,28].随着加入的烟

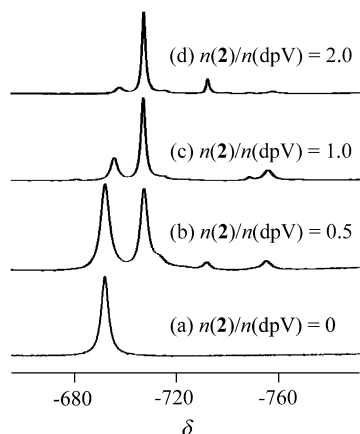


图 1 dpV 与 nic 相互作用体系的 ^{51}V NMR 谱

Figure 1 ^{51}V NMR spectra of the interaction system between dpV and nic

(a)~(d) corresponding to the molar ratio of nic/dpV=0, 0.5, 1.0, and 2.0, respectively. The total concentration of vanadate species is 0.20 mol/L, respectively

酸根物质的量不断增加, dpV 所对应谱峰的相对面积逐渐减少并逐渐移向高场, 而新产生的过氧物种 dpV(nic) 所对应谱峰的强度亦逐渐增强. 当体系中 nic 与总钒的摩尔比达到 0.5 时, 在 $\delta -732$ 和 -756 附近可观察到两个小峰, 分别归属于物种 $[\text{V}(\text{O}_2)_3]^{-12}$ 和 $[\{\text{OV}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-12}$; 而当体系中 nic 与总钒的物质的量之比达到 2 时, dpV 基本已被 nic 取代, 但 $[\text{V}(\text{O}_2)_3]^-$ 在总钒中所占的百分数仍有 8%.

与此类似, 当等物质的量的吡啶、烟酸甲酯和烟酸甲酰胺分别加入 dpV (0.2 mol/L) 溶液后, 相应地在 $\delta -710$, -701 或 -702 附近出现新的谱峰, 见图 2 所示, 这些谱峰归属为新生成的过氧物种, 分别归属于 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Py})]^-$ (缩写为 dpV(Py), 化学位移 $\delta -710$)、 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Me-nic})]^-$ (缩写为 dpV(Me-nic), 化学位移 $\delta -701$) 和 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-Me-nic-amide})]^-$ (缩写为 dpV(N-Me-nicamide), 化学位移 $\delta -702$). 根据图 2 中 4 种 3-取代吡啶与 dpV 相互作用前后各谱峰相对面积变化情况, 可以观察到它们相互作用从强到弱的顺序为: 吡啶 > 烟酸根 > 烟酸甲酰胺 \approx 烟酸甲酯.

为探讨温度对生成过氧钒物种的影响, 变温 ^{51}V NMR 技术也应用于相互作用体系研究. 图 3 为 dpV (0.2 mol/L) 和烟酸甲酯以 1 : 1 物质的量之比混合后在 20~50 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的 ^{51}V NMR 谱, 根据图中各谱峰的化学位移和相对面积变化情况, 可知: (1) 随着温度的上升, 物种 dpV(Me-nic) 和 dpV(N-Me-nicamide) 的都朝着低场方向移动, 但二者移动的速度不同, 温度每升高 10 $^{\circ}\text{C}$, dpV(Me-nic) 往低场方向移动约 3.2, 而 dpV(N-Me-nicamide) 的为 2.1, 是故体系温度达到 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 它们分

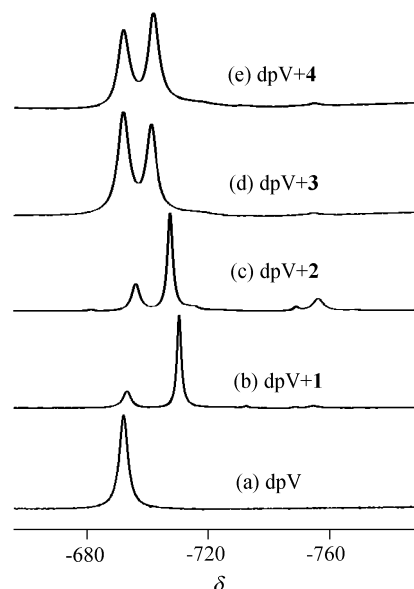


图 2 dpV 与 3-取代吡啶相互作用体系的 ^{51}V NMR 谱

Figure 2 The ^{51}V NMR spectra of the interaction systems between dpV and 3-substituted pyridines with 1 : 1 molar ratio

The total concentration of vanadate species is 0.2 mol/L, respectively

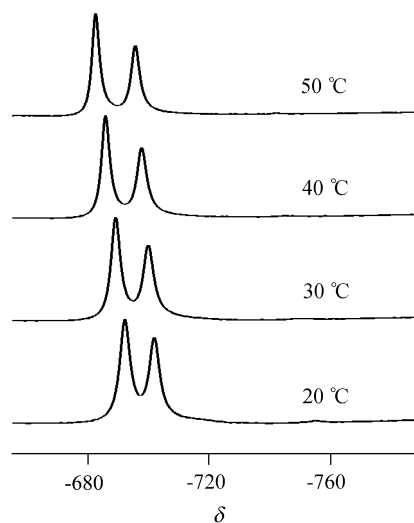


图 3 dpV 与 Me-nic 相互作用体系在不同温度下的 ^{51}V NMR 谱

Figure 3 ^{51}V NMR spectra of the interaction system between dpV and Me-nic with 1 : 1 molar ratio at different temperatures

The total concentration of vanadate species is 0.2 mol/L, respectively

得比较开. 但二者相对含量受温度影响很小, 在实验误差范围内, 可以认为基本不变. 例如在 20 $^{\circ}\text{C}$ 时, 物种 dpV(Me-nic) 和 dpV(N-Me-nicamide) 比例约为 55 : 45, 而在 50 $^{\circ}\text{C}$ 时该比例为 53 : 47; (2) 温度下降时谱峰化学位移的变化趋势与升温时恰好相反, 而且同一温度下各个谱峰的化学位移不变; (3) 所有双过氧钒物种在实验温度范围内都是稳定的.

2.2 dpV 与 3-取代吡啶相互作用体系的 ^1H 和 ^{13}C NMR 研究

为进一步研究 dpV 与 3-取代吡啶相互作用体系溶液中物种的组成情况, 对体系进行 ^1H 和 ^{13}C NMR 研究 (dpV 与 3-取代吡啶摩尔比为 1:2, 钒的总浓度为 0.2 mol/L), 各物种的化学位移见表 1, 从表中可以看出体系中出现两组 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱峰, 其中一组归属为游离的有机配体, 另一组归属为与过氧钒配位的 3-取代吡啶. 根据体系 ^1H 和 ^{51}V NMR 的化学位移及谱峰相对面积大小, 可确定新生成的过氧钒物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{L})]^{n-}$ ($n=1, 2$; L 为 3-取代吡啶)配位数为 6.

2.3 dpV 与烟酸甲酰胺相互作用体系的 DOSY 谱研究

分子在溶液中的自扩散速度与分子的大小、结构等因素密切相关, 同一分子不同基团的自扩散系数基本相同. 因此可采用二维扩散排序谱对相互作用体系进行研究, 如以 dpV 和烟酸甲酰胺(dpV 与 *N*-Me-nic 物质的量之比为 1:2)相互作用体系吡啶环部分的 DOSY 谱为例, 见图 4, 对体系中各组分依据自扩散系数的不同进行“虚”分离. 图中纵坐标 F1 对应于自扩散系数, 而横坐标 F2 对应于化学位移. 在沿着 F1 方向明显观察到体系的 ^1H NMR 信号被“虚”分离为两种组分: (a)组分的自扩散系数较大(约 $1.06 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 归属为游离的有机配体烟酸甲酯(用实线标出); (b)组分自扩散系数较小(约 $0.68 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 归属于新物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-Me-nic})]^-$ (用虚线标出). (a)组分或(b)组分对应的化学位移与常规 ^1H NMR 实验得到的完全一致, 且具有简捷、直观等优点.

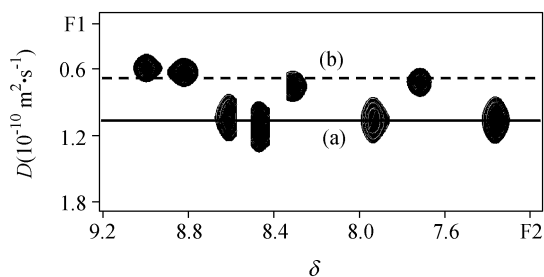
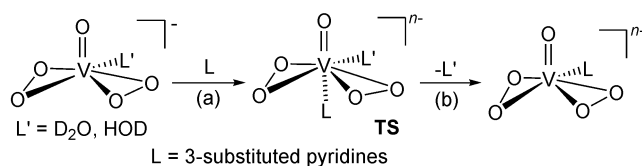


图 4 dpV 和 *N*-Me-nic 相互作用体系吡啶环部分的 DOSY 谱
Figure 4 DOSY spectrum of the pyridine ring of the interaction system between dpV and *N*-Me-nic

The total concentration of vanadate species is 0.2 mol/L, respectively. (a) free *N*-Me-nic; (b) coordinated *N*-Me-nic

2.4 dpV 与 3-取代吡啶相互作用可能的模式和理论研究

通过对 dpV 与 3-取代吡啶配体相互作用体系 ^1H , ^{13}C 和 ^{51}V NMR 谱的分析和比较, 我们推测体系最有可能的相互作用模式如图式 2 所示, 其中主要的过程为 3-取代吡啶从过氧钒物种 dpV 端氧的对位进攻中心原子钒, 形成过渡态 TS, 对应于路径(a), 此时配体 L (L 为



图式 2 dpV 与 3-取代吡啶配体相互作用的可能模式

Scheme 2 The possible interaction modes between dpV and 3-substituted pyridines

表 1 dpV 与 3-取代吡啶相互作用体系的 ^1H 和 ^{13}C NMR 数据

Table 1 ^1H and ^{13}C NMR spectra data of the interaction systems of dpV and 3-substituted pyridines

System	Species	Chemical shift	
		$^1\text{H}/\delta$	$^{13}\text{C}/\delta$
dpV+Py	$[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Py})]^-$	7.79 (s, 2H, Py-H), 8.22 (s, 1H, Py-H), 8.85 (s, 2H, Py-H)	152.1, 143.8, 129.0
	Py	7.61 (s, 2H, Py-H), 8.06 (s, 1H, Py-H), 8.60 (s, 2H, Py-H)	149.7, 142.2, 127.7
dpV+nic	$[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{nic})]^{2-}$	7.74 (s, 1H, Py-H), 8.49 (s, 1H, Py-H), 8.83 (s, 1H, Py-H), 9.18 (s, 1H, Py-H)	172.0, 151.9, 151.2, 141.9, 135.4, 126.8
	nic	7.41 (s, 1H, Py-H), 8.15 (s, 1H, Py-H), 8.49 (s, 1H, Py-H), 8.83 (s, 1H, Py-H)	174.1, 151.3, 149.9, 138.7, 133.2, 124.9
dpV+Me-nic	$[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Me-nic})]^-$	3.90 (s, 3H, CH ₃), 7.81 (s, 1H, Py-H), 8.60 (s, 1H, Py-H), 8.95 (s, 1H, Py-H), 9.23 (s, 1H, Py-H)	170.6, 158.0, 155.4, 146.4, 133.2, 131.3, 58.0
	Me-nic	3.90 (s, 3H, CH ₃), 7.46 (s, 1H, Py-H), 8.19 (s, 1H, Py-H), 8.60 (s, 1H, Py-H), 8.85 (s, 1H, Py-H)	172.0, 157.6, 154.3, 143.1, 131.0, 129.3, 58.0
dpV+N-Me-nic	$[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-Me-nicamide})]^-$	2.83 (s, 3H, CH ₃), 7.74 (s, 1H, Py-H), 8.33 (s, 1H, Py-H), 8.84 (s, 1H, Py-H), 9.02 (s, 1H, Py-H)	170.4, 155.8, 152.2, 143.2, 135.7, 130.1, 30.3
	N-Me-nicamide	2.83 (s, 3H, CH ₃), 7.40 (s, 1H, Py-H), 7.97 (s, 1H, Py-H), 8.50 (s, 1H, Py-H), 8.65 (s, 1H, Py-H)	172.1, 155.2, 150.9, 139.8, 133.6, 128.1, 30.3

3-取代吡啶)与中心原子钒只有一个配位点, 伴随着水分子的离去, TS 经重排转化为 6 配位的产物 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{L})]^{n-}$, 此对应于路径(b).

采用密度泛函 B3LYP 方法对体系反应体系进行理论研究. 优化的结果再次表明新生成的过氧物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{L})]^{n-}$ (L 为 3-取代吡啶)之中心金属钒的配位数为 6, 且为一个扭曲的五角锥结构. 对于不同的 3-取代吡啶, 新物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{L})]^{n-}$ 中 V—N 键长都落在 2.20~2.23 Å 范围内, 这和先前报道的过氧钒化合物的键长相一致^[12,21]. 3-取代吡啶在溶液中与 dpV 的反应性决定于物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2]^-$ 与配体 L 间成键强弱和溶剂化对它们的影响程度. 在此, 以 dpV 与 Py 相互作用体系为例, 研究反应过程的自由能变化, 如图 5 所示, 其中在气相中的反应路径用虚线连接, 而在溶液中的反应路径则用实线连接.

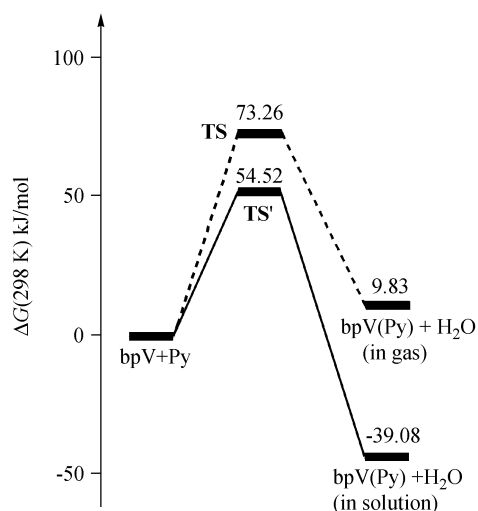
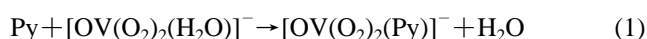


图 5 dpV 和 Py 反应过程的自由能变化

Figure 5 Free energy changes of the reaction between dpV and Py

由图 5 可见, 在气相中 Py 取代 dpV 中的 H_2O 在热力学是不利的, 该过程要越过一个 73.26 kJ/mol 的能垒, 而产物在能量上也是不利的, 因此该过程在热力学和动力学上都不利. 而在考虑溶剂化效应以后, 过渡态的自由能变化由原来的 73.26 变为 54.52 kJ/mol, 产物的自由能变化由原来的 9.83 变为 -39.08 kJ/mol, 因此在溶液中该反应能够自发, 而且过渡态能垒的下降, 使反应在动力学上也是有利的. 在考察其它物种在气相中的能量和溶剂化效应的基础上, 反应(1)~(4)的自由能变化情况如下:

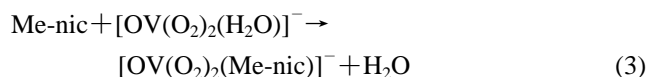


$\Delta G(298 \text{ K}) = 9.83 \text{ kJ/mol}$ (气相中)和 -39.08 kJ/mol (溶

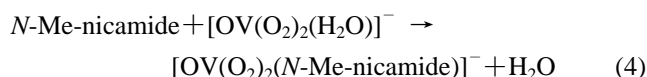
液中)



$\Delta G(298 \text{ K}) = 178.7 \text{ kJ/mol}$ (气相中)和 -30.33 kJ/mol (溶液中)



$\Delta G(298 \text{ K}) = -2.51 \text{ kJ/mol}$ (气相中)和 -18.91 kJ/mol (溶液中)



$\Delta G(298 \text{ K}) = 0.96 \text{ kJ/mol}$ (气相中)和 -18.79 kJ/mol (溶液中)

上述计算表明: 反应(2)~(4)与反应(1)类似, 在气相中 3-取代吡啶取代 dpV 中的 H_2O 在热力学是不利的, 而在溶液中却是有利的. 在考虑溶剂化影响后, 它们自由能变化分别为 48.91, 209.0, 16.40 和 19.75 kJ/mol. 这表明溶剂化效应对反应起着重要的作用, 特别是对反应(2)而言. 这个可能与它带有负电荷的亲水基团羧酸根有关. 考察溶液中反应(1)~(4)自由能变化的大小, 有:

$$\Delta G[\text{反应}(1)] < \Delta G[\text{反应}(2)] < \Delta G[\text{反应}(4)] \approx \Delta G[\text{反应}(3)]$$

这与实验中观察到 3-取代吡啶和 dpV 的反应性相一致(见 2.1 部分).

另一方面, 在 Py 环的 3-C 位接入羧酸根、甲酯基和甲酰胺基后, 反应的 ΔG 反而有不同程度的升高, 这说明带有吸电效应的基团引入 Py 环后, 会降低 Py 环的反应性. 同时, 反应(2)的 ΔG 下降程度要小于反应(3)和(4), 这可能与亲水的羧酸根溶剂化效应大, 能够稳定产物^[12]有关.

3 结论

在模拟生理条件下利用多核、多维 NMR 以及变温技术等谱学方法研究物种 dpV 与 3-取代吡啶的相互作用. 实验结果表明 dpV 与有机配体反应性从强到弱的顺序为: 吡啶 > 烟酸根 > 烟酸甲酰胺 \approx 烟酸甲酯, 这说明吡啶环上取代基影响反应平衡. 密度泛函计算结果合理地解释了实验结果, 并表明溶剂化在反应中起重要作用, 而利用上述谱学方法结合理论计算则有助于揭示此类相互作用体系反应过程和配位方式.

References

- 1 Thompson, K. H.; Orvig, C. *Science* **2003**, *300*, 936.
- 2 Thompson, K. H.; McNeill, J. H.; Orvig, C. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2561.
- 3 Butler, A.; Walker, J. V. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1937.
- 4 Crans, D. C.; Smee, J. J.; Gaidamauskas, E.; Yang, L. Q. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 849.
- 5 Thompson, K. H.; Orvig, C. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 1033.
- 6 Posner, B. I.; Faure, R.; Burgess, J. W.; Bevan, A. P.; Lachance, D.; Zhang-Sun, G. Y.; Fantus, I. G.; Ng, J. B.; Hall, D. A.; Lum, B. S.; Shaver, A. *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 4596.
- 7 Crans, D. C. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 123.
- 8 Pettersson, L.; Andersson, I.; Gorzdas, A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 77.
- 9 Tracey, A. S.; Jaswal, J. S. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4235.
- 10 Jaswal, J. S.; Tracey, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5600.
- 11 Cai, S.-H.; Yu, X.-Y.; Chen, Z. *Spectrochim. Acta, Part A* **2006**, *65*, 616.
- 12 Yu, X.-Y.; Cai, S.-H.; Xu, X.; Chen, Z. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6755.
- 13 Yu, X.-Y.; Cai, S.-H.; Chen, Z. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1945.
- 14 Yu, X.-Y.; Cai, S.-H.; Chen, Z. *Spectrochim. Acta, Part A* **2004**, *60*, 391.
- 15 Yu, X.-Y.; Cai, S.-H.; Chen, Z.; Huang, P.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 994 (in Chinese).
(于贤勇, 蔡淑惠, 陈忠, 黄培强, 化学学报, **2003**, *61*, 994.)
- 16 Zeng, B.-R.; Yu, X.-Y.; Cai, S.-H.; Chen, Z.; Wan, H.-L. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 230 (in Chinese).
(曾碧榕, 于贤勇, 蔡淑惠, 陈忠, 万惠霖, 化学学报, **2004**, *62*, 230.)
- 17 Huang, T.; Cai, S.-H.; Yu, X.-Y.; Chen, Z. *Spectrochim. Acta, Part A* **2006**, *64*, 255.
- 18 Cai, S.-H.; Yu, X.-Y.; Chen, Z.; Wan, H.-L. *Chin. J. Chem.* **2003**, *21*, 746.
- 19 Li, G.-B.; Yu, X.-Y.; Zheng, B.-S.; Yi, P.-G.; Tang, Z.-Q.; Chen, Z. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2357 (in Chinese).
(李国斌, 于贤勇, 郑柏树, 易平贵, 唐臻强, 陈忠, 化学学报, **2007**, *65*, 2357.)
- 20 Yu, X.-Y.; Li, G.-B.; Zheng, B.-S.; Huang, H.-W.; Yi, P.-G.; Peng, H.-L.; Chen, Z. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 1548 (in Chinese).
(于贤勇, 李国斌, 郑柏树, 黄昊文, 易平贵, 彭洪亮, 陈忠, 化学学报, **2007**, *65*, 1548.)
- 21 Yu, X.-Y.; Xu, X.; Chen, Z. *Int. J. Mass Spectrom.* **2008**, *269*, 138.
- 22 Stamps, P.; Ottink, B.; Visser, J. M.; van Duynhoven, J. P. M.; Hulst, R. *J. Magn. Reson.* **2001**, *151*, 28.
- 23 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- 24 Vosco, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- 25 Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
- 26 Barone, V.; Cossi, M.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3210.
- 27 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- 28 Buhl, M.; Parrinello, M. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4487.

(A0802251 CHEN, J. X.; DONG, H. Z.)