

二茂铁甲酰基丙酸二肽的合成与电化学性质的研究

吴孔丽 张吾斌 周 丹 徐 琰*

(郑州大学化学与分子工程学院 郑州 450001)

摘要 通过二茂铁甲酰基丙酸与二肽的缩合反应, 合成了 7 个新型的二茂铁甲酰基丙酸二肽化合物 $\text{FcL}_1 \sim \text{FcL}_7$. 通过红外、元素分析和核磁共振对这些化合物的结构进行了表征. 电化学研究表明这 7 种物质在电极表面均可发生单电子可逆氧化还原反应, 在电极表面的反应均受扩散控制, $\text{FcL}_3 \sim \text{FcL}_7$ 对第二副族金属离子有明显的电化学响应.

关键词 二茂铁; 二肽; 电化学性质; 离子响应

Synthesis and Electrochemical Property of Ferrocene Acyl Propionic Acid-Dipeptide

Wu, Kongli Zhang, Wubin Zhou, Dan Xu, Yan*

(The College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou 450001)

Abstract Seven new ferrocene acyl propionic acid-dipeptide compounds $\text{FcL}_1 \sim \text{FcL}_7$ were obtained by the reaction of condensation, with ferrocene acyl propionic acid and dipeptide as raw materials. These compounds were characterized by ^1H NMR, IR and elemental analysis. The electrochemical properties of these compounds were investigated by different electrochemical methods and their kinetic parameters were determined. The research shows that on the surface of electrode happened single electronic redox reaction, the reaction on the electrode is controlled by diffusion, and the redox response of ferrocene-peptide to ions of IIB is great except $\text{FcL}_1 \sim \text{FcL}_2$.

Keywords ferrocene; dipeptide receptors; electrochemistry; ion response

二茂铁的夹心结构和高度富电子特性使得它具有良好的电化学反应活性, 易进行结构修饰, 在多数常见溶剂中能进行可逆的单电子氧化还原反应, 是较佳的电子转移媒介^[1]. 二茂铁衍生物也具有有良好的电化学性质^[2], 可以通过电化学性质来控制其光化学性质, 实现氧化还原开关效应^[3]. 二茂铁衍生物在生物传感器方面也有广泛的应用, 如分子识别^[4,5]、监测糖尿病患者的血糖水平^[6]及特定序列 DNA 片段的识别、切割^[7,8]等. 许多小分子肽或氨基酸能与蛋白质和 DNA 分子相互作用, 它们之间的这种特异性相互作用, 可用于疾病的诊断、生物分子的识别、靶向药物等方面^[9,10]. 将具有电化学活性的二茂铁^[11,12]与具有生物活性的氨基酸或多肽^[13]结合得到的化合物, 可以作为电子传输的中间体对特定序列的 DNA 进行检测、识别^[14], 也能与某些金属离子有较好的电化学响应, 在离子选择性电极方面有潜在应用^[15,16], 还可以在其生物活性方面得到应用^[17]. 我们将

二茂铁酰基丙酸与二肽结合, 希望所得到的物质有优良的电化学活性, 进而与某些金属有更好的离子响应, 制定特定的离子选择性电极. 本文用二茂铁酰基丙酸和 4 种氨基酸合成了 7 个新型的二茂铁-二肽化合物, 并对它们的结构进行了表征, 同时研究了它们的电化学性质及动力学参数. 其合成路线见 Eq. 1.

1 结果与讨论

1.1 循环伏安

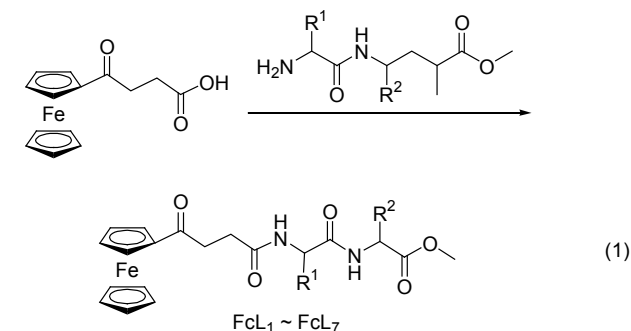
室温下, 分别将 $\text{FcL}_1 \sim \text{FcL}_7$ 溶于乙腈, 配成浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的溶液, 以 0.1 mol/L 的四丁基高氯酸铵为支持电解质, 用三电极体系即铂丝电极作辅电极, 玻碳电极作工作电极和银/氯化银电极作参比电极, 扫描范围在 $-0.4 \sim 2.0 \text{ V}$ 之间, 研究了标题化合物在不同扫速下的 CV 图谱, 所得的循环伏安数据如表 3, 由表中数据可知 $\text{FcL}_1 \sim \text{FcL}_7$ 在 $0.30 \sim 0.60 \text{ V}$ 间均有一对称性良好

* E-mail: xuyan@zzu.edu.cn

Received October 22, 2013; revised December 17, 2013; published online March 10, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21171149).

国家自然科学基金(No. 21171149)资助项目.



Compd.	R ¹	R ²
FcL ₁		
FcL ₂		
FcL ₃		
FcL ₄		H
FcL ₅		H
FcL ₆	H	
FcL ₇		H

的氧化还原峰, 氧化还原电位差在 $\Delta E = 69 \sim 79$ mV 的范围, $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} \approx 1$, 可初步判断化合物在电极表面发生的是单电子氧化还原反应, 即: $\text{Fc}^+ + e \rightleftharpoons \text{Fc}$, 由表中数据可看出化合物 FcL₁, FcL₂, FcL₅ 的半波电位 E^0 比 FcL₃, FcL₄, FcL₇ 的大, 相比而言, FcL₁ 比 FcL₄ 大, FcL₂ 比 FcL₃ 大, 其原因可能是 FcL₁ 与 FcL₂ 上的取代基 R² 使整个分子的体积增大, 导致二茂铁上的茂环较难靠近电极表面, 进而使其氧化还原峰发生正移^[18]. FcL₅ 比 FcL₇ 大, 其原因可能是亚甲基苯的给电子效应影响了二茂铁中铁的氧化还原电位, 二茂铁基团上取代基的氧化作用也致使电极发生钝化^[19]. 保持溶液浓度和实验环境不变, 只改变扫速, 得到了不同扫速下的循环伏安图, 进一步处理数据得到 $i_p \sim V^{1/2}$ 呈线性关系, 说明 FcL₁~FcL₇ 的 Fc/Fc⁺ 电对在电极表面的反应过程受扩散控制. 随着扫速的增加, FcL₁~FcL₇ 的氧化峰和还原峰的电位差基本保持不变, 表明化合物 FcL₁~FcL₇ 在电极表面发生的是可逆的氧化还原过程. 以 FcL₁ 为例, 其不同扫描速率下的循环伏安图及 $i_p \sim V^{1/2}$ 关系图如图 1.

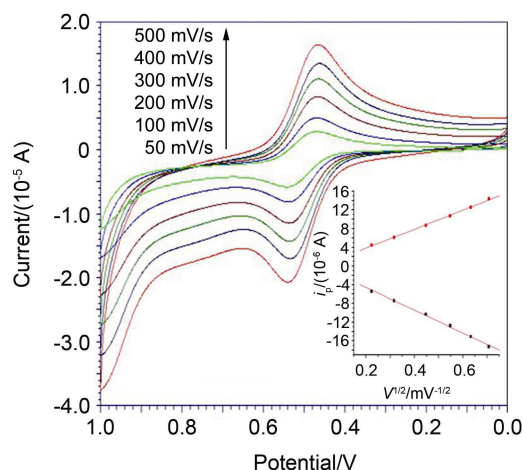


图 1 FcL₁ 在不同扫速下的循环伏安图及其 $i_p \sim V^{1/2}$ 关系图
Figure 1 CVs of FcL₁ in ACN at different scan rate and the relation between $i_p \sim V^{1/2}$

表 3 二茂铁酰基丙氨酸二肽的循环伏安数据

Table 3 The electrochemical of FcL₁~FcL₇

Compd.	E_{pa}/V	E_{pc}/V	E^0/V	$\Delta E/\text{V}$	$i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$
FcL ₁	0.540	0.468	0.504	72	1.21
FcL ₂	0.579	0.506	0.543	73	1.18
FcL ₃	0.428	0.358	0.393	70	1.09
FcL ₄	0.417	0.340	0.379	77	1.12
FcL ₅	0.579	0.510	0.545	69	1.17
FcL ₆	0.477	0.408	0.443	69	1.13
FcL ₇	0.451	0.372	0.412	79	1.13

1.2 FcL₁~FcL₇ 的电极过程动力学参数的测定

1.2.1 电子转移数 n 的测定

用常规脉冲测电子转移数, 其扫描速率为 100 mV/s. 可逆氧化还原反应的常规脉冲伏安法波方程为:

$$E = E_{1/2} + 2.303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{i_1 - i}{i}$$

其中: i_1 为极限电流; n 为电子转移数; $E_{1/2}$ 为半波电位, 由 E 与 $\log[(i_1 - i)/i]$ 关系曲线的斜率计算可得电子转移数 n . 以 FcL₁ 为例, 其在乙腈中的常规脉冲图及 E 与 $\log[(i_1 - i)/i]$ 关系曲线如图 2. 其计算结果表明化合物 FcL₁~FcL₇ 的 n 值均为 1. 再次证明了电极表面发生的是单电子氧化还原反应, 即二茂铁上 Fc^+/Fc 电子的转移.

1.2.2 扩散系数 D 的测定

分别用计时电流法(CA)、计时电量法(CC)研究了这 7 种二茂铁-二肽在电极表面的扩散系数 D . 施加一阶跃电位(0.0~1.0 V)与电极上, 1 V 电位下保持 5 s, 测量得到 i 与 t 关系曲线和 Q 与 t 关系曲线图, 由 Cottrell 方程:

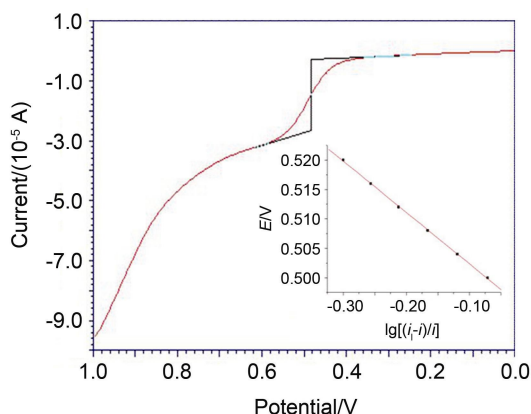


图2 FcL₁在乙腈中的常规脉冲图以及E与lg[(i₁-i)/i]的关系曲线

Figure 2 The NPV of FcL₁ in ACN and the relation between E and log[(i₁-i)/i]

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0}{(\pi t)^{1/2}} + i_c$$

$$Q(t) = \frac{2nFAD_0^{1/2}C_0t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl}$$

F为法拉第常数; n为电子转移数; C₀为底物浓度; D₀为扩散系数; i_c为电容电流; Q_{dl}为双电层充电量; n为电子转移数; A为电极表面积。

分别做 I 与 t^{-1/2} 和 Q 与 t^{1/2} 的关系曲线图, 由直线斜率根据上述公式计算得到化合物 FcL₁~FcL₇ 的扩散系数 D。FcL₁ 的计时电流和计时电量图如图3和图4。插图分别为 i/t^{-1/2} 和 Q/t^{1/2} 作图得到的曲线, FcL₁~FcL₇ 在电极表面的扩散系数如表4。

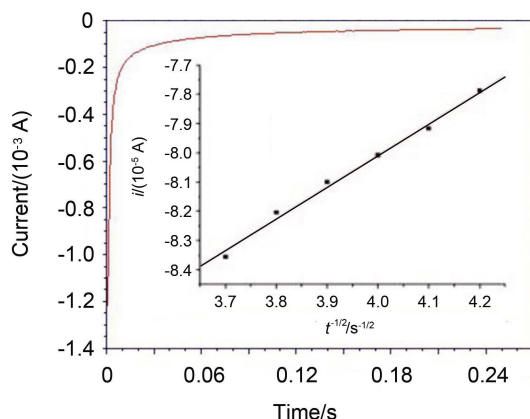


图3 FcL₁计时电流(CA)图

Figure 3 Chronoamperogram of FcL₁ and the relation between $i \sim t^{-1/2}$

1.2.3 电极表面反应速率常数的测定

根据 Nicholson 公式^[20]。

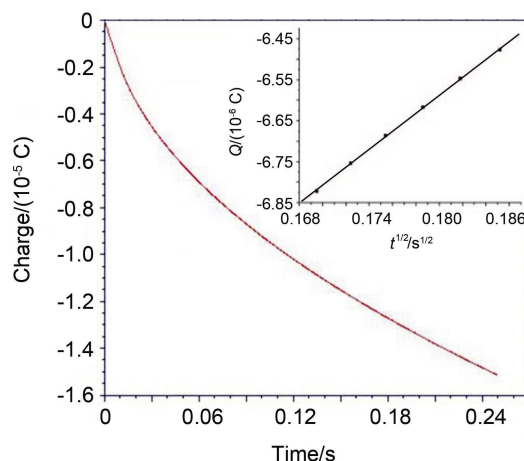


图4 FcL₁ 计时电量(CC)图和 Q 与 t^{1/2} 线性关系图)

Figure 4 Chronocoulogram of FcL₆ and the relation between i and t^{1/2}

$$\psi = \frac{(D_0/D_R)^{\alpha/2} K_s}{[D_0 \pi \nu (nF/RT)]^{1/2}}$$

D₀与D_R分别代表氧化态与还原态的扩散系数; F为法拉第常数; ν是扫描速度(mV/s); α是无量纲参数。因化合物 FcL₁~FcL₇ 为可逆氧化还原反应, 故 D₀≈D_R; ψ是电荷迁移参数, 由文献查到相应的 ψ值^[21], 进而求得反应速率常数 K_s, 见表4, 且 K_s≥0.067 cm/s, 结合图形表现出的良好对称氧化还原峰和不同扫速下 ΔE, i_{pa}/i_{pc} 的值, 可得出化合物在溶液中的电化学反应属于单电子转移的可逆过程。

表4 FcL₁~FcL₇的动力学参数

Table 4 The electrochemical kinetic data of FcL₁~FcL₇

Compd.	D ₀ ×10 ⁴ /(cm ² ·s ⁻¹)			K _s ×10 ² /(cm·s ⁻¹)
	CA	CC	D ₀	
FcL ₁	1.61	1.65	1.63	8.93
FcL ₂	1.05	1.03	1.04	7.27
FcL ₃	1.12	1.18	1.15	7.50
FcL ₄	1.08	1.09	1.09	7.30
FcL ₅	0.46	0.47	0.47	7.19
FcL ₆	0.42	0.44	0.43	6.88
FcL ₇	0.94	0.99	0.97	6.89

1.3 离子响应

选择0~1.0 V的电位范围, 考察了 FcL₁~FcL₇在乙腈溶液中对金属离子的电化学响应。实验表明 FcL₁~FcL₇对 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺和 Ag⁺无明显响应, 其氧化还原峰没有发生明显移动, 但当加入第二副族的 Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺时 FcL₃~FcL₇的氧化还原峰有明显的位移(表5), 其中 FcL₄对 Zn²⁺有最好的响应, FcL₅对 Cd²⁺有最好的响应, FcL₆对 Hg²⁺有最好的响

应,说明二茂铁-二肽化合物和第二副族金属离子产生了一定程度的络合,使二茂铁上电子云密度发生改变,不同金属离子与不同的物质所形成的络合物的稳定性不同,稳定性越高,络合时所形成的键越强,在发生氧化还原时所需要的能量越高,也就是电位的改变值越大,相比较而言,FeL₄与Zn²⁺形成的配合物稳定性最强,FeL₅与Cd²⁺形成的配合物稳定性最强,FeL₆与Hg²⁺形成的配合物稳定性最强.它们有望进一步用于阳离子传感器的研究.

表 5 化合物 FeL₁~FeL₇ 对第二副族金属离子的电化学响应
Table 5 The electrochemical responds of FeL₁~FeL₇ to metal ions

Compd.	E_{pa}	$\Delta E_{pa}(Zn^{2+}+L)$	$\Delta E_{pa}(Cd^{2+}+L)$	$\Delta E_{pa}(Hg^{2+}+L)$
FeL ₁	0.540	<25 mV	<25 mV	<25 mV
FeL ₂	0.579	<25 mV	<25 mV	<25 mV
FeL ₃	0.428	135 mV	89 mV	78 mV
FeL ₄	0.417	150 mV	68 mV	39 mV
FeL ₅	0.579	78 mV	119 mV	52 mV
FeL ₆	0.477	146 mV	76 mV	159 mV
FeL ₇	0.451	127 mV	71 mV	53 mV

2 结论

设计合成了 7 种新型二茂铁-肽化合物,研究了它们的电化学性质及对不同金属离子的电化学响应,实验结果显示了它们在电极表面的反应都受扩散控制,都发生了单电子可逆的氧化还原反应.由于有二茂铁的存在,它们都具有良好的电化学性质.化合物 FeL₃~FeL₇ 对第二副族金属离子有明显的响应,其中 FeL₄ 对 Zn²⁺ 有最好的响应,FeL₅ 对 Cd²⁺ 有最好的响应,FeL₆ 对 Hg²⁺ 有最好的响应,它们在阳离子识别、电化学分析等领域都有潜在的应用价值.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Bruker Dpx 400MHZ 核磁共振仪; Flash EA 1112 型元素分析仪; 美国 Nicolet 470-FTIR 红外光谱仪; 美国 CHI 公司 650A 型电化学工作站. 所用试剂均为市售化学纯或分析纯,使用前经过干燥处理.

3.2 实验方法

3.2.1 二肽的合成

二肽按照文献[22]的合成方法制备.

3.2.2 目标化合物的合成

取 0.23 g (1 mmol)二茂铁酰基丙酸溶于 10 mL CH₂Cl₂, 在氮气保护和冰浴下缓慢滴入 Et₃N (1.55 mL), 分多次加入 2-(1*H*-苯并三唑)-*N,N,N',N'*-四甲基脲六氟磷酸盐(HBTU) (0.57 g, 1.5 mmol), 搅拌 1 h. 然后加入

NH₂-R¹-R²-OMe (1.5 mmol), TLC 跟踪反应进程. 待反应完全,依次用饱和 NaHCO₃、10%柠檬酸、蒸馏水洗涤. 有机相用无水 Na₂SO₄ 干燥,旋干得粗产物. 用柱层析法纯化粗产物进行.

FeL₁ [展开剂: *V*(乙酸乙酯):*V*(石油醚)=3:1], 分离得到橘红色固体, 产率 52%; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.96 (s, 1H, NH-indole), 7.72 (d, *J*=8.4 Hz, 1H, Try), 7.37 (d, *J*=6.8 Hz, 1H, NH-Phe), 7.19~7.14 (m, 5H, H-Ar), 4.80~4.77 (m, 1H, CH-Try), 4.75 (s, 2H, H-Fc), 4.52 (s, 2H, H-Fc), 4.25 (s, 5H, H-Fc), 4.12~4.07 (m, 1H, CH-Phe), 3.65 (s, 3H, OCH₃), 3.41~3.39 (m, 2H, CH₂-Try), 3.16~3.10 (m, 2H, H-Try), 3.06~3.02 (m, 2H, CH₂-Phe), 2.99~2.96 (m, 1H, CH₂), 2.91~2.87 (m, 1H, CH₂), 2.48~2.44 (m, 2H, CH₂); IR (KBr) ν : 3310 (N—H), 3086 (C₅H₅), 1750 (酯 C=O), 1650 (酰胺 C=O) cm⁻¹. Anal. calcd for C₃₅H₃₅O₅N₃Fe C 65.70, N 6.76, H 5.64; found C 65.59, N 6.73, H 5.72.

FeL₂ [展开剂: *V*(乙酸乙酯):*V*(石油醚)=4:1], 分离得到橘红色固体, 产率 47%; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.29~7.27 (m, 2H, H-Ar), 7.26~7.23 (m, 5H, H-Ar), 7.21~7.16 (m, 2H, H-Ar), 7.09 (d, *J*=7.6 Hz, 1H, NH-Phe), 7.01 (d, *J*=7.6 Hz, 1H, NH-Phe), 6.57~6.51 (m, 1H, H-Ar), 4.78 (s, 2H, H-Fc), 4.75~4.72 (m, 1H, CH-Phe), 4.55~4.53 (m, 1H, CH-Phe), 4.52 (s, 2H, H-Fc), 4.22 (s, 5H, H-Fc), 3.68 (s, 3H, OCH₃), 3.17~2.83 (m, 6H, CH₂), 2.46~2.43 (m, 2H, CH₂); IR (KBr) ν : 3267 (N—H), 3062 (C₅H₅), 1744 (酯 C=O), 1646 (酰胺 C=O) cm⁻¹. Anal. calcd for C₃₃H₃₄O₅N₂Fe: C 66.67, N 4.71, H 5.72; found C 66.75, N 4.58, H 5.82.

FeL₃ [展开剂: *V*(乙酸乙酯):*V*(石油醚)=2:1], 分离得到黄色固体, 产率 50%; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.32 (d, *J*=8.0 Hz, 1H, NH-Phe), 8.19 (d, *J*=7.2 Hz, 1H, NH-Met), 7.27~7.24 (m, 5H, H-Ar), 7.23~7.09 (m, 1H, CH-Met), 4.72 (s, 2H, H-Fc), 4.54 (s, 2H, H-Fc), 4.38~4.31 (m, 1H, CH-Phe), 4.24 (s, 5H, H-Fc), 3.62 (s, 3H, OCH₃), 3.32~3.29 (m, 1H, CH₂), 3.27~3.18 (m, 1H, CH₂), 3.04~2.95 (m, 2H, CH₂), 2.89~2.84 (m, 2H, CH₂), 2.78~2.72 (m, 1H, CH₂), 2.39~2.27 (m, 2H, CH₂), 2.04 (s, 3H, SCH₃), 1.98~1.91 (m, 2H, CH₂); IR (KBr) ν : 3266 (N—H), 3063 (C₅H₅), 1744 (酯 C=O), 1645 (酰胺 C=O) cm⁻¹. Anal. calcd for C₂₉H₃₄O₅N₂SFe: C 59.79, N 4.98, H 6.05, S 5.69; found C 59.64, N 4.88, H 6.23, S 5.56.

FeL₄ [展开剂: *V*(乙酸乙酯):*V*(石油醚)=5:2], 分离得到橘黄色固体, 产率 58%; ¹H NMR (400 MHz,

DMSO- d_6) δ : 8.19 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, NH-indole), 7.71 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, NH-Try), 7.39~7.32 (m, 1H, NH-Phe), 7.23~7.13 (m, 3H, H-indole), 6.94~6.87 (m, 1H, H-indole), 6.34~6.25 (m, 1H, H-indole), 4.88~4.81 (m, 1H, CH-Try), 4.77 (s, 2H, H-Fc), 4.52 (s, 2H, H-Fc), 4.23 (s, 5H, H-Fc), 4.11~4.03 (m, 1H, CH₂), 3.89~3.84 (m, 1H, CH₂), 3.72 (s, 3H, OCH₃), 3.50~3.42 (m, 1H, CH₂), 3.27~3.13 (m, 2H, CH₂), 3.03~2.95 (m, 1H, CH₂), 2.47~2.40 (m, 2H, CH₂); IR (KBr) ν : 3310 (N—H), 3086 (C₅H₅), 1750 (酯 C=O), 1650 (酰胺 C=O) cm^{-1} . Anal. calcd for C₂₈H₂₉O₅N₃Fe: C 60.12, N 8.09, H 5.59; found C 60.29, N 7.88, H 5.87.

FcL₅ [展开剂: $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=5:3$], 分离得到红色固体, 产率 67%; ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ : 8.41 (d, $J=11.6$ Hz, 1H, NH-Phe), 8.22 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, NH-Gly), 7.27~7.18 (m, 5H, H-Ar), 4.75 (s, 2H, Fc), 4.55 (s, 1H, CH-Phe), 4.54 (s, 2H, Fc), 4.23 (s, 5H, Fc), 3.86~3.97 (m, 2H, CH₂), 3.63 (s, 3H, OCH₃), 3.09~2.93 (m, 1H, CH₂-Phe), 2.87 (s, 2H, CH₂), 2.76~2.71 (m, 1H, CH₂-Phe), 2.41~2.36 (m, 2H, CH₂-Gly); IR (KBr) ν : 3326 (N—H), 3085 (C₅H₅), 1744 (酯 C=O), 1652 (酰胺 C=O) cm^{-1} . Anal. calcd for C₂₆H₂₈O₅N₂Fe: C 61.90, N 5.56, H 5.56; found C 61.85, N 5.43, H 5.67.

FcL₆ [展开剂: $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=5:3$], 分离得到红色固体, 产率 62%; ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ : 8.23 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, NH-Gly), 8.15 (d, $J=11.6$ Hz, 1H, NH-Phe), 7.29~7.20 (m, 5H, H-Ar), 4.79 (s, 2H, Fc), 4.55 (s, 2H, Fc), 4.46 (s, 1H, CH-Phe), 4.25 (s, 5H, Fc), 3.69 (d, 2H, CH₂), 3.57 (s, 3H, OCH₃), 3.05 (d, 2H, CH₂), 2.93~2.84 (m, 1H, CH₂-Phe), 2.68~2.63 (m, 1H, CH₂-Phe), 2.43~2.37 (m, 2H, CH₂-Gly); IR (KBr) ν : 3335 (N—H), 3085 (C₅H₅), 1744 (酯 C=O), 1655 (酰胺 C=O) cm^{-1} . Anal. calcd for C₂₆H₂₈O₅N₂Fe: found C 61.90, N 5.56, H 5.56; found C 61.80, N 5.46, H 5.72.

FcL₇ [展开剂: $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=3:1$], 分离得到棕红色固体, 产率 48%; ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ : 8.45 (d, $J=7.4$ Hz, 1H, NH-Gly), 8.32 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, NH-Met), 1.85 (s, 2H, CH-Fc), 4.51 (s, 1H, CH-Met), 4.45 (s, 2H, CH-Fc), 4.36 (s, 5H, H-Fc), 3.72~3.66 (m, 2H, CH₂-Gly), 3.62 (s, 3H, OCH₃), 3.35 (s, 3H, SCH₃), 3.11~2.62 (m, 4H, CH₂), 2.32~2.26 (m, 2H, CH₂), 2.03~1.95 (m, 2H, CH₂); IR (KBr) ν : 3301

(N—H), 3085 (C₅H₅), 1741 (酯 C=O), 1650 (酰胺 C=O) cm^{-1} . Anal. calcd for C₂₂H₂₈O₅N₂Sfe: C 54.10, N 5.74, H 5.74, S 6.56; found C 54.19, N 5.62, H 5.83, S 6.44.

References

- [1] Wu, D. L. *M. S. Thesis*, Anhui Normal University, Wuhu, **2005** (in Chinese). (吴德林, 硕士论文, 安徽师范大学, 芜湖, **2005**.)
- [2] Wang, L. P.; Liu, M. L.; Meng, Y.; Li, H. T.; Zhang, Y. Y.; Yao, S. Z. *Chin. J. Chem.* **2013**, *31*, 845.
- [3] Zhu, C. X.; Qiao, Q. D.; Li, Q. *Chin. J. Contemp. Chem. Ind.* **2013**, *42*, 175 (in Chinese). (朱崇秀, 乔庆东, 李琪, 当代化工, **2013**, *42*, 175.)
- [4] Cao, Q. Y.; Lu, X.; Li, Z. H.; Zhou, L.; Yang, Z. Y.; Liu, Z. H. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1323.
- [5] Molina, P.; Tarraga, A.; Caballero, A. *J. Inorg. Chem.* **2008**, 3401.
- [6] Hess, A.; Sehnert, J.; Weyhermüller, T. *J. Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5437.
- [7] Mahmoud, K. A.; Luong, J. H. T. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 7056.
- [8] Moriuchi, T.; Hirao, T. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1040.
- [9] Ye, Y. P.; Bloch, S.; Xu, B.; Achilefu, S. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 2268.
- [10] Michael, J.; Sheehy; Walker, B.; Dimauro, L. F. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *689*, 1151.
- [11] Wei, C. W.; Li, J.; Liu, Y. N. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2013**, *29*, 45 (in Chinese). (魏传晚, 李娟, 刘又年, 无机化学学报, **2013**, *29*, 45.)
- [12] Li, C. L.; Wei, C. W.; Wang, B.; Liu, Y. N. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2008**, *24*, 375 (in Chinese). (李春兰, 魏传晚, 王蓓, 刘又年, 无机化学学报, **2008**, *24*, 375.)
- [13] Kraatz, H. B. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2005**, *15*, 83.
- [14] Luo, X.; Lee, T. M.; Hsing, I. J. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 7341.
- [15] Francis, E. Appoh, T. C. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1209.
- [16] Zhao, X. F.; Cao, Q. Y.; Lu, X.; Yang, Z. Y.; Tang, J. C. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 838 (in Chinese). (赵小芳, 曹迁永, 卢鑫, 杨震宇, 唐建成, 化学学报, **2012**, *70*, 838.)
- [17] Jaouen, G.; Metzler-Nolte, N. *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *32*, 195.
- [18] Xu, Y.; Zhu, L. M.; Ran, C. L.; Wang, H. X.; Fan, Y. T. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2007**, *23*, 4 (in Chinese). (徐琰, 朱丽敏, 冉春玲, 王海先, 樊耀亭, 无机化学学报, **2007**, *23*, 4.)
- [19] Ye, B. X.; Xu, Y.; Wang, F.; Fu, Y.; Song, M. P. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 44.
- [20] Zhang, Z. X.; Wang, E. K. *Textbook of Electrochemical Principle and Method*, Science Press, Beijing, **2000**, p. 245 (in Chinese). (张祖训, 汪尔康, 电化学原理和方法, 科学出版社, 北京, **2000**, p. 245.)
- [21] Gao, Y.; Wu, B. *Textbook of Electrochemical Foundation*, Chemical Industry Press, Beijing, **2004**, p. 132 (in Chinese). (高颖, 邬冰, 电化学基础, 化学工业出版社, 北京, **2004**, p. 132.)
- [22] Shendage, D. M.; Froehlich, R.; Haufe, G. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3675.

(Li, L. Fan, Y.)