

新型卟啉及其锌配合物的合成与性质研究

臧 娜 戴 放 闫伟伟 阮文娟* 朱志昂

(南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 设计合成了一种新型的不对称卟啉(5,10,15-三苯基-20-[4-[6'-(4"-*o*-亚水杨基)-苯亚胺基]己氧基]苯基卟啉)及其锌配合物,并用 ^1H NMR、质谱及紫外-可见光谱进行表征。采用紫外-可见光谱滴定法,对锌卟啉与 4 种咪唑类小分子间的轴向配位反应热力学性质的研究表明:反应为放热、熵增加过程,4 种咪唑类配体对锌卟啉的配位平衡常数按 $K^\ominus(2\text{-MeIm}) > K^\ominus(\text{N-MeIm}) > K^\ominus(2\text{-Et-4-MeIm}) > K^\ominus(\text{Im})$ 顺序依次减小。运用 Z-扫描技术研究了新型卟啉及其锌配合物的非线性光学性质。

关键词: 新型不对称卟啉及其锌配合物;合成与表征;热力学性质;非线性光学性质

中图分类号: O614.24; O644

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0781-06

Synthesis and Properties of a Novel Porphyrin and Its Zinc Complex

ZANG Na DAI Fang YAN Wei-Wei RUAN Wen-Juan* ZHU Zhi-Ang

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: One novel asymmetry porphyrin (5,10,15-triphenyl-20-[4-[6'-(4"-*o*-salicylidene)-phenylammonio]hexanoxo]phenylporphyrin) and its zinc complex were synthesized and characterized by ^1H NMR, MS and UV-Vis. By means of spectrophotometer technique, the thermodynamic properties of the coordination reaction of zinc porphyrin with four substituted imidazoles were investigated. The reaction is an exothermic process with increase in entropy. For substituted imidazoles, the standard equilibrium constants decrease in the order of $K^\ominus(2\text{-MeIm}) > K^\ominus(\text{N-MeIm}) > K^\ominus(2\text{-Et-4-MeIm}) > K^\ominus(\text{Im})$. The nonlinear optical property of porphyrin and its zinc complexes were studied by Z-scan experiment.

Key words: porphyrin and its zinc complex; synthesis and characterization; thermodynamic property; nonlinear optical property

卟啉化合物的结构具有高度可调控性,不仅用于修饰卟啉环的取代基的种类和位置丰富多样,而且环内嵌入的金属离子也有很宽的选择范围。金属离子及取代基的性质对卟啉化合物的光电化学性质有很大影响^[1,2]。

为了合成性质更独特的卟啉化合物,人们在卟啉周边引入一些具有特殊结构和性质的官能团,如用此法合成了尾式(tailed)、带式(strapped)、袋式(pocket)和帽式(caped)卟啉化合物。金属卟啉配合物是细胞色素 P-450 和血红素蛋白的理想模拟体,尾

式卟啉的结构更接近这些金属蛋白和金属酶的活性中心,因此,尾式卟啉的研究倍受关注^[3]。

卟啉分子所具有的单双键交替的共轭结构使其易于电子传递^[4],同时表现出良好的热稳定性和光电性能。对具有特殊功能性质的卟啉及其金属配合物的研究是近年来卟啉化学领域,尤其是材料科学领域研究的热点。由于非线性光学材料是波导电光调制器件、光信息存储元件和光导计算机等高科技研究领域的关键性基础物质,对非线性光学材料的制备技术和材料的结构-性能研究已成为当今十分活

收稿日期:2009-01-12。收修改稿日期:2009-03-10。

国家自然科学基金资助项目(No.20671053)。

*通讯联系人。E-mail: wjruan@nankai.edu.cn

第一作者:臧 娜,女,26 岁,工程师;研究方向:分子识别与功能配合物研究。

跃的高技术研究课题。近年来,卟啉的非线性光学性能研究正在日益引起人们的重视^[5-11]。由于卟啉具有大的可极化 π 电子系统,周边可以引入推拉电子基团,且可与金属形成配合物,因此可以很好地通过分子设计对卟啉的非线性光学性能进行调节。

本文设计合成了一种新型不对称卟啉——5,10,15-三苯基-20-[4-[6'-(4"-*o*-亚水杨基)-苯亚胺基]己氧基]苯基卟啉(TPSPP),并合成了其金属配合物-锌卟啉(ZnTPSPP),重点研究了它们的三阶非线性光学性质和 Zn 卟啉的热力学性质。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

Mercury Vx300 核磁共振仪 (300 MHz); Shimadzu UV-265 紫外-可见分光光度计;TRACE DSQ 型(ThermoFinnigan 公司生产)质谱仪;测定样品非线性光学性质使用 Nd:YAG 激光器,石英比色皿,重复频率 10 Hz,脉冲宽度 5 ns,激发波长 532 nm,峰值光强 $2.3085 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$,束腰 23 μm ,样品厚度 1 mm。Z-扫描在室温下进行。

试剂处理方法除特别说明外均参照试剂处理手册进行^[12]。

2,4-二羟基苯甲醛^[13],2-羟基-4-*o*-溴代己烷苯甲醛^[14]根据文献合成。

1.2 合成

4-(6'-溴代己氧基)亚水杨基-胺基苯(化合物 A)的合成:称取 301 mg(1 mmol)的 2-羟基-4-溴代己烷苯甲醛和 216 mg(2 mmol)的苯胺,置于圆底烧瓶中,加入 50 mL 重蒸三氯甲烷,室温下搅拌 6 h。蒸除溶剂后,以三氯甲烷做淋洗剂,经硅胶柱分离提纯,得

淡黄色粉末状产物。

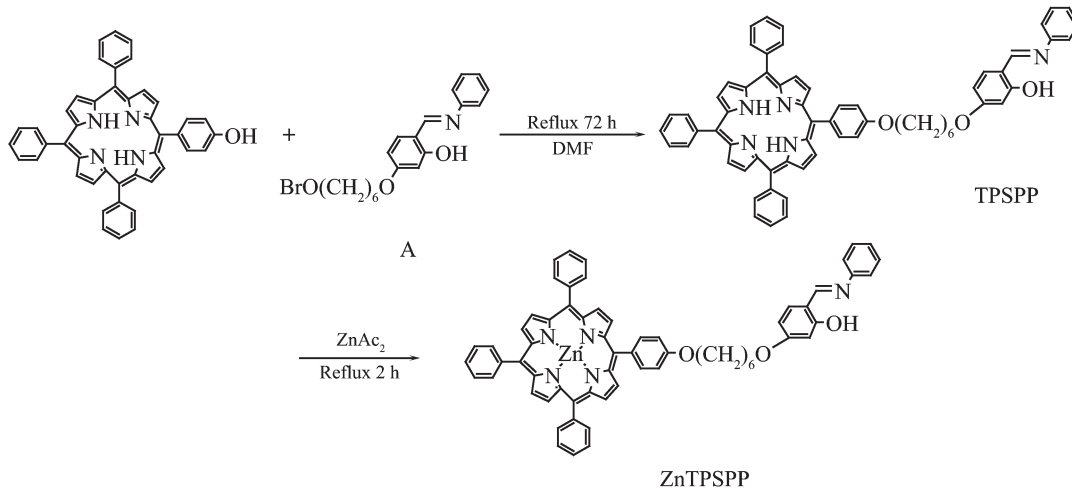
^1H NMR(CDCl_3 , δ): 1.518(t, 4H, CH_2), 1.822(t, 2H, CH_2), 1.919(t, 2H, CH_2), 3.435(t, 2H, Br-CH_2), 4.011(s, 2H, O-CH_2), 6.504~7.303(m, 7H, Ar-H), 8.591(s, 1H, $\text{N}=\text{C-H}$), 13.744(s, 1H, O-H)。

卟啉(TPSPP)的合成:取 5,10,15-三苯基-20-*p*-羟基苯基卟啉(*p*-OHTPP)630 mg(1 mmol)和化合物 A 391 mg(1 mmol)置于圆底烧瓶中,加入 50 mL 重蒸 DMF 做溶剂,约 5 g 无水 K_2CO_3 做干燥剂,避光搅拌 72 h。反应停止后减压蒸馏除去溶剂,粗产品溶于三氯甲烷中,水洗,干燥。以三氯甲烷为淋洗剂,用硅胶色谱柱分离提纯。得到的紫色固体即为产物卟啉 TPSPP。产率:14%。

^1H NMR (CDCl_3 , δ): -2.780(s, 2H, pyrrole-NH), 1.708(t, 4H, CH_2), 1.946(s, 2H, CH_2), 2.036(s, 2H, CH_2), 4.100(s, 2H, Por-OCH_2), 4.278(s, 2H, Ar-OCH_2), 6.541~7.321(m, 8H, Ar-H), 7.298(s, 3H, $\text{Porph-}p\text{-H}$), 7.745~7.782(m, 8H, $\text{Porph-}m\text{-H}$), 8.106~8.228(m, 8H, $\text{Porph-}o\text{-H}$), 8.527(s, 1H, $\text{N}=\text{C-H}$), 8.841~8.903(m, 8H, pyrrole-H), 13.828(s, 1H, O-H)。UV-Vis(λ/nm): 419.2, 516.5, 552.6, 590.2, 646.1。MS: m/z : 927.2($\text{M}+\text{H}^+$)。

锌卟啉(ZnTPSPP)的合成:将卟啉 TPSPP 溶于 20 mL 三氯甲烷中回流搅拌 10 min 后,加入醋酸锌饱和甲醇溶液 10 mL,继续回流搅拌 2 h 停止反应。混合物用水洗涤数次后,用无水硫酸钠干燥,旋除溶剂。粗产物用硅胶色谱柱分离提纯,三氯甲烷为淋洗剂。得到的桃红色固体产物即为锌卟啉 ZnTPSPP。产率:85%。

^1H NMR (CDCl_3 , δ): 1.299(m, 4H, CH_2), 1.895(m, 2H, CH_2), 2.878(m, 2H, CH_2), 3.188(t, 2H, Por-OCH_2),



Scheme 1 Synthesis of the porphyrin and its zinc complex

4.192(t, 2H, Ar-OCH₂), 7.266(s, 3H, Porph-p-H), 7.737~7.755(m, 13H, Porph-m-H, Ar-H), 8.099~8.126(d, 3H, Ar-H), 8.215~8.233(d, 8H, Porph-o-H), 8.934~8.996(m, 9H, pyrrole-H, N=C-H)。UV-Vis(λ /nm): 421.0, 548.0, 586.8。MS: m/z : 990.6(M+H⁺)。

1.3 金属卟啉的非线性光学性质的测定方法

本文采用 Z-扫描技术,研究了卟啉及其锌配合物的非线性光学性质。溶剂:DMF; 样品浓度: $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

光照射到非线性介质上时,介质的折射率 n 可以写为:

$$n = n_0 + n_2 |E|^2 / 2 = n_0 + \gamma I$$

式中 n_0 为样品的线性折射率, E 为电场强度, I 为入射光的强度。 $n_2(\text{esu})$ 和 $\gamma(\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1})$ 分别是不同单位制下样品的非线性折射率,二者之间的关系为:

$$n_2(\text{esu}) = (cn_0 / 40\pi) \gamma(\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1})$$

Z-扫描曲线的峰谷之间的差值记为: $\Delta T_{p-v} = T_p - T_v$, 它可以写成 $\Delta\Phi_0$ 的函数,与入射光波长无关,只要满足远场条件 $d \gg z_0$, 其与非线性折射率的符号也无关。

$$\Delta T_{p-v} \approx 0.406(1-s)^{0.25} |\Delta\Phi_0| \quad (|\Delta\Phi_0| \leq \pi)$$

式中 $\Delta\Phi_0$ 为焦点处轴上的相移, 且 $\Delta\Phi_0(t) = k \Delta n_0(t) L_{\text{eff}}$, 其中 L_{eff} 是样品有效长度, $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha$, L 是样品厚度, 本文中为 1 mm; α 是线性吸收系数, $\Delta n_0(t) = \gamma I_0(t)$, $I_0(t)$ 是焦点处光强, 即峰值光强, 其值为 $2.3085 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$; $k = 2\pi / \lambda$, λ 为入射光波长, 在本文中为 532 nm; s 为小孔的线性透过率, 且 $s = 1 - \exp(-2r_a^2 / \omega_a^2)$, r_a 表示光阑处小孔的半径, ω_a 是光阑处光束半径, 二者分别为 23 μm 和 5 cm。

由上述公式结合 Z-扫描曲线图, 我们可以求出样品的三阶非线性折射率 γ 或 $n_2(\text{esu})$ 的值^[15]。

1.4 热力学测定方法

锌卟啉的轴向配位反应的配位数、平衡常数及热力学函数采用光谱滴定法测定。所研究的配位体系的溶液: 锌卟啉浓度约为 $3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 咪唑类配体浓度均大大过量于锌卟啉浓度, 约在 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, CHCl_3 为溶剂。

典型的平衡体系的 UV-Vis 电子吸收光谱随配体浓度变化的谱图如图 1 所示。

根据在一定温度下实验测得的各平衡体系在定波长下的吸光度值, 以 $\ln[(A_0 - A_e) / (A_e - A_\infty)]$ 对 $\ln c_L$ 进行线性回归(图 2), 由方程(1)即可求得配位数 n 和标准平衡常数 $K^\ominus$ ^[16]。 $K^\ominus = K / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L})^n$ 。

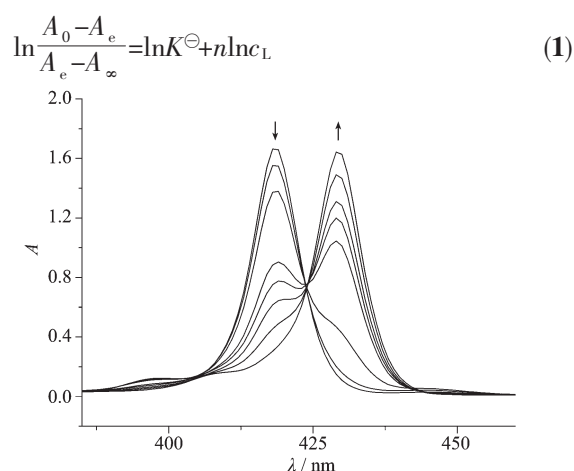


图 1 典型的锌卟啉与咪唑类配体轴向配位反应的等吸光点图

Fig.1 Electronic absorption spectra of a solution of zinc porphyrin in the presence of varying concentration of imidazole

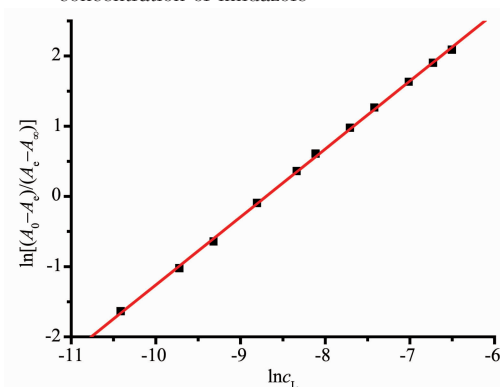


图 2 $\ln[(A_0 - A_e) / (A_e - A_\infty)] \sim \ln c_L$ 的线性关系拟合图

Fig.2 Liner relation of $\ln[(A_0 - A_e) / (A_e - A_\infty)] \sim \ln c_L$

本文的实验温度分别为 15、20、25、30 $^\circ\text{C}$ 。假设在实验温度范围内热力学参数 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 与温度无关, 根据 van't Hoff 方程(2), 以 $\ln K^\ominus$ 对 $1/T$ 进行线性回归(图 3), 即可求得 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

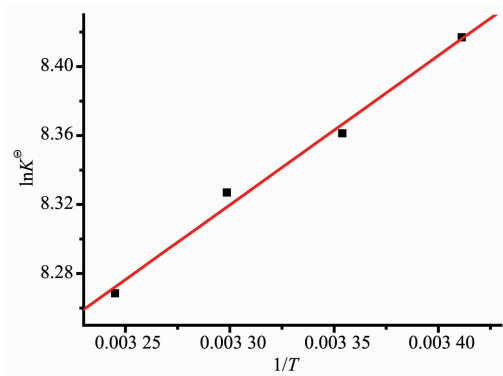


图 3 $\ln K^\ominus \sim 1/T$ 的线性关系拟合图

Fig.3 Liner relation of $\ln K^\ominus \sim 1/T$

$$\ln K^{\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S_m^{\ominus}}{R} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 化合物的结构表征

合成的卟啉及其锌配合物采用 ^1H NMR、质谱及紫外-可见光谱进行了表征。通过比较化合物 A 和新型不对称卟啉的 ^1H NMR 谱发现, 当化合物 A 上的 Br 被 *p*-OHTPP 取代后, 在核磁图上的一个显著变化是原来与 Br 相连的 CH_2 上的 H 的化学位移从 3.435 ppm 处移到了 4.100 ppm, 且化合物 A 的其它质子的化学位移均有不同程度的低场位移, 说明化合物 A 与 *p*-OHTPP 反应生成了目标产物 TPSP, 质谱测试结果也证实了这一点。

比较卟啉与其锌配合物的 ^1H NMR 谱发现, 卟啉中吡咯环内的 H 质子的化学位移在 -2.780 ppm 处, 而在锌卟啉中, 该峰消失, 说明确实形成锌卟啉配合物。卟啉及其相应 Zn 卟啉的紫外-可见光谱特征峰的比较也能很好地说明金属卟啉的生成。自由卟啉有 1 个 Soret 带和 4 个 Q 带, 形成锌配合物后, 环内共轭程度增加, Q_I 、 Q_{IV} 带消失, Soret 带发生了微小的红移, 这是 Zn 卟啉形成的特征。同时, 质谱测试结果与上述结论完全一致。

2.2 非线性光学性质研究

样品的 *Z*-扫描图如图 4、5 所示, 横坐标(*Z* 轴)为样品在光路上的位置; 纵坐标为归一化透过率; closed aperture 表示闭孔曲线; open aperture 表示开孔曲线; division result 为闭孔与开孔相除所得的 *Z*-扫描曲线。闭孔条件下探测器接收到的光子数目最少, 而开孔条件下则最多。*Z*=0 mm 即为透镜焦点处, 此处光强达到峰值, 能量最高。从样品的 *Z* 扫描图可以看出, 开孔曲线都有较好的对称性, 显示出较深的波谷, 说明样品具有非线性吸收行为, 由闭孔曲线看出, 曲线的峰、谷呈不对称状态, 它们的峰较低, 谷较深, 说明这种卟啉具有反饱和吸收特性, 即从非平衡态的激发态向更高能级的激发态跃迁大于第一激发态的跃迁, 表现为吸收系数随激光光强的增加而增大^[15]。为了消除反饱和吸收和饱和吸收效应造成的影响, 用闭孔曲线除以开孔曲线, 拟合得到 *Z*-扫描曲线。从 *Z*-扫描曲线还可以看出所研究化合物具有自散焦还是自聚焦效应, 由高光束形成的介质折射率梯变为光束中心的折射率小, 周围的折射率大, 导致光束越来越扩展, 即引起自散

焦效应, 反之即引起自聚焦效应。这种现象是由光致折射率变化引起的, 光致非线性折射率来源于三阶非线性光学效应。

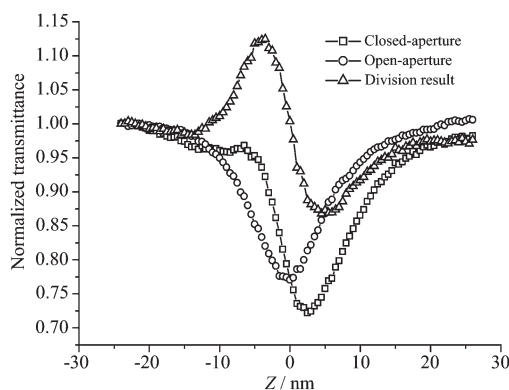


图 4 卟啉的 *Z*-扫描图

Fig.4 *Z*-scan results of porphyrin

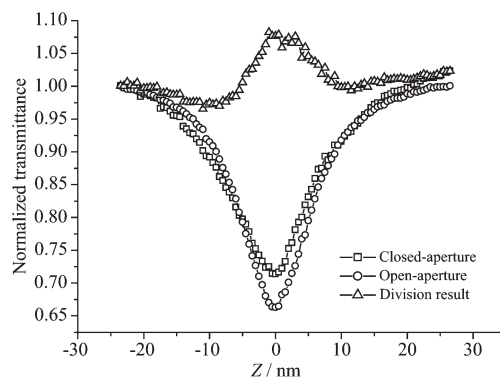


图 5 锌卟啉的 *Z*-扫描图

Fig.5 *Z*-scan results of zinc porphyrin

从图 4、5 中看出, 卟啉具有反饱和吸收的特性和自散焦效应, 锌卟啉具有反饱和吸收的特性和自聚焦效应。反饱和吸收可用于激光防护, 制成快速限幅器(或高速光阀), 使眼睛或探测器免受短脉冲激光的损伤。目前世界各国都在竞相研究这种限幅器。反饱和吸收还可用作吸收型光开关或吸收型双稳器件, 这种吸收型器件无需反射镜, 并且具有快速响应、低损耗等优点。由图可以看出, 卟啉相对于锌卟啉有着更强烈的反饱和吸收特性。计算可得卟啉和锌卟啉的非线性折射率 γ 值分别为 2.5×10^{-18} 、 $8.83 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$, 卟啉比锌卟啉的非线性光学折射效应更要明显一些。尽管如此, TPSP 和 ZnTPSP 与非卟啉化合物相比, 其 γ 值还有一定的距离^[17,18], 但这方面的研究仍可为研究新型功能材料提供了一条可参考的途径。

2.3 热力学结果与讨论

本文研究了咪唑 (Im)、2-甲基咪唑(2-MeIm)、*N*-

甲基咪唑 (*N*-MeIm) 和 2-乙基-4-甲基咪唑(2-Et-4-MeIm)等 4 种不同的咪唑类配体对锌卟啉的轴向配位热力学性质。

在锌卟啉溶液中加入咪唑类配体后,随着咪唑类配体浓度的不断增加,锌卟啉在 Soret 带(421 nm)处的吸光度值不断减小,产物谱带强度不断增加,且向长波长处不断移动,并在 430~432 nm 处出现新的特征峰,同时产生清晰的等吸光点(图 1)。这种变化反映了锌卟啉消耗和轴配产物生成的过程。吸收曲线的变化可以用 Gouterman 的四轨道模型解释^[9]。当锌卟啉与配体分子进行配位反应时,由于亲核性配体的引入,配体电荷通过 Zn 离子转移到卟啉环上,卟啉环上电子密度增大,使得 $a_{\mu}(\pi)$ 轨道能量增加,与 $e_g^*(\pi)$ 间的能量差减小,激发能降低,从而造成 Soret 带的红移。

锌卟啉与 4 种不同咪唑类配体配位反应在各个温度下测量的 n 值均接近于 1(表 1),因此,可认为所研究的体系的配位反应均是按照 1:1 进行的。

锌卟啉与不同咪唑类配体配位反应的标准平衡常数顺序为 $K^\ominus(2\text{-MeIm}) > K^\ominus(N\text{-MeIm}) > K^\ominus(2\text{-Et-4-MeIm}) > K^\ominus(\text{Im})$ 。

在此类配位反应中,电子效应和空间位阻效应为影响配体对锌卟啉的配位能力的主要因素。2-甲基咪唑因其邻位甲基的供电子性,使其在配位反应时的电子效应强于空间效应,利于配位反应的进行。而在 *N*-甲基咪唑分子中,由于甲基处于配位原子的间位,其供电子效应相应减弱。在 2-乙基-4-甲基咪唑中,乙基在邻位,位阻很大,因此其空间位阻效应阻碍了其为主体的配位,使其 $K^\ominus$ 值小于 2-甲基咪唑和 *N*-甲基咪唑对锌卟啉配位的 $K^\ominus$ 值。但由于乙基、甲基的供电子效应的作用,使其与锌卟啉反应的平衡常数仍大于咪唑。因而,4 种咪唑类配体对锌卟啉的配位反应平衡常数出现上述的顺序。

从表 2 数据可以看出, $\Delta_r H_m^\ominus$ 为负值,说明锌卟啉与咪唑类配体的反应是放热过程。配位反应是物种数减小的过程 $\Delta_r S_m^\ominus$ 本应为负,但由于溶剂化效应,使其为正值。但是正的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 对反应是有利的。因此,配位反应和配合物的稳定性是焓、熵效应共同作用的结果。

表 1 锌卟啉与咪唑类配体配位反应的配位数(n_{ave})及标准平衡常数 $K^\ominus$

Table 1 Average values of the coordination number n and the standard equilibrium constant $K^\ominus$

			$K^\ominus$			
	Ligand	n_{ave}	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C
ZnTPSPP	Im	0.93	1.867×10 ³	1.736×10 ³	1.569×10 ³	1.469×10 ³
	2-MeIm	0.99	1.301×10 ⁴	1.216×10 ⁴	1.127×10 ⁴	1.032×10 ⁴
	<i>N</i> -MeIm	0.97	4.523×10 ³	4.277×10 ³	4.134×10 ³	3.899×10 ³
	2-Et-4-MeIm	0.94	3.399×10 ³	3.087×10 ³	2.902×10 ³	2.657×10 ³

表 2 配位反应的热力学参数

Table 2 Thermodynamic data of the coordination reaction in CHCl_3

Ligand		$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	r
ZnTPSPP	Im	-11.83	21.51	0.998
	2-MeIm	-11.21	39.86	0.997
	<i>N</i> -MeIm	-7.20	45.39	0.995
	2-Et-4-MeIm	-12.02	26.53	0.997

3 结 论

在合成新型不对称卟啉及其金属配合物锌卟啉的基础上,对卟啉及其锌卟啉的非线性光学性质和咪唑类小分子对锌卟啉的轴向配位反应的热力学性质进行研究。热力学研究表明,该轴向配位反应的驱动力是焓变和熵变的共同作用;非线性光学

性质测定的结果表明自由卟啉比其锌卟啉有较强的三阶非线性光学效应。

参考文献:

- [1] Sessler J L, Jayawickramarajah J, Gouloumis A, et al. *J. Chem. Commun.*, **2005**,**14**:1892~1894

- [2] GUO Jian-Hua(郭建华), WU Ying(吴英), WANG Yue(王悦), et al. *Journal of Molecular Science(Fenzi Kexue Xuebao)*, **2005**,**21**(1):1~5
- [3] Christiane V, Jean-Luc V, Georges D. *Tetrahedron*, **2001**,**57**(15):3087~3098
- [4] ZHENG Wen-Qi(郑文琦), SHAN Ning(单凝), PEI Song-Hao(裴松皓), et al. *Chin. J. Org. Chem.(Youji Huaxue)*, **2008**,**28**(3):535~537
- [5] Uyeda H T, Zhao Y X, Wostyn K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**(46):13806~13813
- [6] Kiran P P, Reddy D R, Maiya B G, et al. *Optical Materia*, **2003**,**21**(1~3):565~568
- [7] Calvete M, Yang G Y, Hanack M. *Synthetic Metal*, **2004**,**141**(3):231~243
- [8] Ogawa K, Zhang T Q, Yoshihara K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**(1):22~23
- [9] Wen T C, Hwang L C, Lin W Y, et al. *Chemical Physics*, **2003**,**286**(2~3):293~302
- [10] Spadavecchia J, Ciccarella G. *J. Chem. Mater.*, **2004**,**16**:2083~2090
- [11] FA Huan-Bao(法焕宝), YANG-Min(杨敏), WANG Xing-Qiao(王杏乔). *Journal of Molecular Science(Fenzi Kexue Xuebao)*, **2006**,**22**(5):294~297
- [12] Perrin D D, Armarego W L F, Perrin D R, Translated by SHI Yu(时雨). *Methods of Purification for Laboratory Chemical Medicine(实验室化学药品的提纯方法)*. Beijing: Chemical Industry Press, **1987**.
- [13] SONG, Hong-Rui(宋宏锐). *Chemical Reagents(Huaxue Shiji)*, **1994**,**16**(4):252~252
- [14] LIU Dan(刘丹), ZHAO Xiao-Jing(赵小菁), ZHANG Ying-Hui(章应辉), et al. *Acta Sci. Nat. Univ. Nankai(Nankai Daxue Xuebao)*, **2006**,**39**:1~7
- [15] Ono N, Ito S, Wu C H. *Chem. Phys.*, **2000**,**262**(2~3):467~473
- [16] ZHANG Yu Ling(张玉玲), RUAN Wen Juan(阮文娟), LI Ying(李瑛), et al. *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2003**, **61**(2):186~191
- [17] Ren Z G, Li H X, Liu G F, et al. *Organometallic*, **2006**,**25**(18):4351~4357
- [18] Lang J P, Tatsumi K, Kawaguchi H, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**,**35**(26):7924~7927
- [19] Gouterman M. *J. Chem. Phys.*, **1959**,**30**:1139~1161