

卟啉锡敏化 TiO₂ 纳米管的光催化活性和光电性能

黄 成¹ 常 婷² 张 越¹ 康诗钊¹ 李向清¹ 穆 劲^{*,1}

(¹ 上海应用技术学院化学与环境工程学院, 上海 201418)

(² 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要: 制备了反-二羟基-5,10,15,10-四苯基卟啉锡敏化的 TiO₂ 纳米管,并以对硝基苯酚为模型污染物,对其在可见光照射下的光催化活性进行了研究。同时,将卟啉锡敏化的 TiO₂ 纳米粒子作为参照物,探讨了形貌对催化剂光催化活性的影响。实验结果表明,卟啉锡的引入可以明显地增强 TiO₂ 纳米管的可见光催化活性。与 TiO₂ 纳米粒子相比,卟啉锡对 TiO₂ 纳米管的敏化作用更加显著,表明催化剂的形貌在光催化过程中具有重要作用。此外,我们还考察了卟啉锡敏化的 TiO₂ 纳米管的光电化学行为,并与其光催化活性相关联。最后,对卟啉锡的敏化机理进行了初步的探讨。

关键词: 卟啉锡; 敏化; 二氧化钛纳米管; 光催化

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)02-0331-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.007

Photocatalytic Activity and Optoelectronic Property of Porphyrin Tin-Sensitized TiO₂ Nanotubes

HUANG Cheng¹ CHANG Ting² ZHANG Yue¹ KANG Shi-Zhao¹ LI Xiang-Qing¹ MU Jin^{*,1}

(¹ School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

(² School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: TiO₂ nanotubes sensitized with *trans*-dihydroxo[5,10,15,10-tetraphenyl porphyrin] tin(IV) (abbreviated to SnTPP) were prepared. The photocatalytic activity of SnTPP-sensitized TiO₂ nanotubes were evaluated by using *p*-nitrophenol as a model contaminant under visible light irradiation. Meanwhile, SnTPP-sensitized TiO₂ nanoparticles were selected as a reference substance to explore the effect of morphology on the photocatalytic activity of catalysts. The experimental results show that introduction of SnTPP can significantly enhance the visible light photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes. And TiO₂ nanotubes show higher sensitizing effect of SnTPP than TiO₂ nanoparticles, indicating that the morphology of a catalyst plays an important role in the photocatalytic process. In addition, the photoelectrochemical behavior of SnTPP-sensitized TiO₂ nanotubes was examined and related with the photocatalytic activity. Finally, the sensitizing mechanism of SnTPP was discussed preliminarily.

Key words: porphyrin tin; sensitization; TiO₂ nanotubes; photocatalysis

0 引 言

由于具有独特的电学和光学性能, TiO₂ 纳米材料在染料敏化太阳能电池^[1-3]、光催化剂^[4-5]、光致发

光器件^[6]以及药物传输^[7]等领域都展现出了良好的应用前景,因而得到了人们的广泛关注。然而, TiO₂ 的带隙较宽(3.0~3.2 eV),不利于其吸收、利用太阳光中的可见光,从而使其在光催化领域中的大规模

收稿日期: 2013-07-03。收修改稿日期: 2013-09-02。

国家自然科学基金重点(No.20933007)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mujin@sit.edu.cn, Tel: 021-60873221; 会员登记号: S060000183M。

应用受到了阻碍。近年来,为了拓展 TiO_2 纳米材料的光响应范围,人们进行了大量的研究,如金属元素^[8,9]掺杂、非金属元素^[10-11]掺杂、金属非金属元素共掺杂^[12]、半导体量子点敏化^[13]以及有机染料敏化^[14-16]等。尽管通过这些方法,人们已可将二氧化钛的工作波长拓展到可见光范围内。但是,设计、制备具有高可见光催化活性的 TiO_2 基纳米材料仍然是人们所关注的研究热点。

与其它形态的 TiO_2 纳米材料相比, TiO_2 纳米管具有更大的比表面积和交换容量,以及更高的表面能和极强的吸附能力。经有机染料敏化^[14,17]后,可表现出优异的光电转换性能和良好的光催化活性。此外,一维的 TiO_2 纳米管还可以有效地抑制光生电子-空穴对的复合^[18-19],并提高电极的电荷捕获效率。因而,可以预计它在染料敏化太阳能电池和光催化领域中 will 得到十分广泛的应用。为此,人们对有机染料敏化 TiO_2 纳米管进行了大量的研究,并得到了一些有意义的成果。然而,在敏化机理方面仍有一些问题有待于进一步的研究,如有机染料敏化 TiO_2 纳米管的光催化性能与其光电化学行为之间的关系。

在本研究工作中,我们利用水热法合成了 TiO_2 纳米管(TiNTs),然后以反-二羟基-5,10,15,10-四苯基卟啉锡(SnTPP)为敏化剂,制备了卟啉锡敏化的 TiO_2 纳米管(SnTPP-TiNTs)。在此基础上,对卟啉锡敏化的 TiO_2 纳米管的可见光催化活性、光电化学行为进行了表征,并将二者相互关联,以探讨光催化性能与光电化学行为之间的关系。

1 实验部分

1.1 药品和仪器

反-二羟基-5,10,15,10-四苯基卟啉锡按 Liu 等报道的方法^[20]进行合成。对硝基苯酚及其它药品均为市售分析纯试剂; TiO_2 纳米粒子(P25,德国 Degussa 公司生产),实验用水均为二次蒸馏水。

使用 Unico 公司产的 UV-2102 型光谱仪(中国)检测溶液样品的紫外-可见吸收光谱,使用 Varian 公司产的 Cary-500 UV-vis-NIR 型光谱仪(美国)测试固体样品的紫外-可见漫反射光谱,产品的形貌通过 JEOL 公司产的 JEM-2100F 型透射电子显微镜(日本)进行观察,产品的物相利用 PANalytical 公司产的 X'pert Pro MRD 型 X-ray 衍射仪(荷兰)测得。 TiO_2 纳米管的比表面积使用 Micromeritics 公司产

的 ASAP 2020 型物理吸附仪(美国)进行检测。

1.2 TiO_2 纳米管的合成

TiO_2 纳米管采用水热法合成^[21]。具体步骤如下:首先,将 500 mg P25 分散于 35 mL $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 水溶液中。室温下搅拌 30 min 后,将此悬浮液转入不锈钢高压反应釜内,于 130°C 下恒温反应 72 h。然后,将反应釜自然冷却至室温,所得白色沉淀用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液洗涤数次,再用二次水充分洗涤至 $\text{pH}=7$ 。最后,将该样品于 80°C 下干燥 10 h,再在马弗炉中 300°C 下煅烧 2 h 即可得到 TiO_2 纳米管。

1.3 卟啉锡敏化的 TiO_2 纳米管的制备

称取一定量卟啉锡,并溶解于 15 mL 二氯甲烷中。将 100 mg TiO_2 纳米管放入该卟啉锡溶液中,室温下搅拌 3 h。然后,升温至 40°C ,再在搅拌下回流 6 h。最后,蒸发除去溶剂并真空干燥。所得样品即为卟啉锡敏化的 TiO_2 纳米管。

1.4 光催化实验

光源为 1 000 W 的碘钨灯。波长在 420 nm 以下的光使用滤光片滤掉。灯外装有冷凝水夹套,以避免红外光的影响。灯与反应器的距离为 15 cm。将 10 mg 卟啉锡敏化的 TiO_2 纳米管和 10 mL 对硝基苯酚溶液($1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)混合后放入 25 mL 反应器中,调节其 pH 值到 3。光照之前避光搅拌 30 min,使对硝基苯酚在光催化剂上达到吸附-脱附平衡。光照一定的时间后,使用紫外可见光谱仪检测反应体系中对硝基苯酚浓度的变化,并计算对硝基苯酚的降解率。

1.5 光电化学测试

工作电极采用涂膜法制备,具体步骤为:(1)将聚乙二醇 20000、二次水和 TiO_2 纳米管搅拌均匀,制成 TiO_2 纳米管浆料。(2)将适量的 TiO_2 纳米管浆料滴于掺氟的氧化锡电极(FTO)上,并用玻璃棒将其涂敷均匀。(3)室温下自然晾干,在 FTO 上制得均匀的 TiO_2 纳米管薄膜。(4)将载有 TiO_2 纳米管薄膜的 FTO 置于马弗炉中, 450°C 下煅烧 30 min。冷却至室温后即可得到 TiO_2 纳米管修饰的 FTO 电极(TiNTs/FTO)。(5)将 TiO_2 纳米管修饰 FTO 电极放入卟啉锡的二氯甲烷溶液中,加热回流 6 h,取出,晾干后即可得到卟啉锡敏化的 TiO_2 纳米管修饰的 FTO 电极(SnTTP-TiNTs/FTO)。

太阳能电池构筑方法为:以 TiO_2 纳米管修饰的 FTO 电极或卟啉锡敏化的 TiO_2 纳米管修饰的 FTO

电极为工作电极;以镀铂的 FTO 为对电极,以含有 0.5 mol·L⁻¹ LiI 和 0.05 mol·L⁻¹ I₂ 的乙腈和 3-甲氧基丙腈(体积比为 3:7)的混合溶液为支持电解质。电池结构为三明治型。测试之前,电解质溶液用微量注射器注入到工作电极和对电极之间的缝隙内,同时使用遮光片将电池的有效工作面积固定为 0.24 cm²。

电池的 *I-V* 特性曲线采用程序控制的 Keithley 2400 型数据源表进行测定 (Keithley 仪器公司,美国),所使用的白光光源为太阳能模拟器(AM 1.5 太阳光,1 000 W·m⁻²)。使用带有 SR830 DSP 型锁式放大器和 SR540 型斩波器(Stanford 研究所,美国)的光电转换系统对电池的光电转化效率 (IPCE) 进行测定。光源为装有单色仪的 300 W 氙灯。所有测试均在常温常压条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米管的形貌表征

图 1(a)示出了未经煅烧样品的 TEM 照片。由图 1(a)可见,水热反应后得到的产品具有两端开口的纳米管状形貌。管的直径为 8~10 nm,管长约几百纳米。此外,根据文献^[22]报道,煅烧温度对最终产物的形貌影响很大。煅烧温度在 400 °C 以下时,煅烧前后产品的形貌变化不大。如继续升高煅烧温度,最初的管状形貌会被逐渐破坏直至完全坍塌,最终转变为纳米棒状形貌。图(b)为在 300 °C 下煅烧后样品的 TEM 照片。由图可见,300 °C 煅烧后样品仍保持着纳米管状形貌。与未经煅烧的样品相比,其形貌没有明显变化。此外,如图 2 所示,煅烧前的样品在 $2\theta=24.5^\circ$ 和 48.4° 出现对应于层状钛酸盐 (110) 和 (020) 晶面的特征衍射峰,说明煅烧前的产物属于层状钛酸盐 Na_{2-x}H_xTi₂O₅·H₂O^[23]。经 300 °C 煅烧后,样品

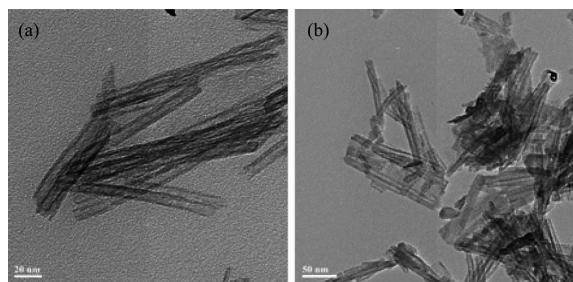


图 1 (a)未经煅烧和(b) 300 °C 下煅烧后样品的 TEM 照片

Fig.1 TEM images of samples before calcined (a) and after calcined at 300 °C (b)

的主要衍射峰出现在 $2\theta=25.3^\circ, 38.1^\circ, 48.3^\circ, 53.9^\circ, 55.1^\circ$ 和 62.7° 处,分别对应于锐钛矿型 TiO₂ 的 (101), (004), (200), (105), (211) 和 (204) 晶面 (JCPDS No.21-1272),说明经 300 °C 煅烧后层状钛酸盐已基本转变为锐钛矿型的 TiO₂。之所以煅烧能使钛酸盐向锐钛矿型 TiO₂ 转变,是因为它们都是由 TiO₆ 八面体结构组成^[24-25]。

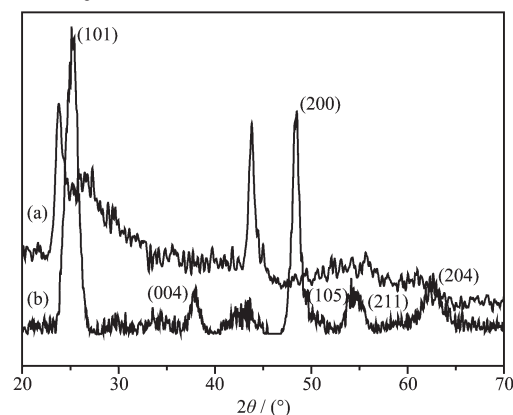


图 2 (a)未煅烧和(b) 300 °C 下煅烧后的样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples before calcined (a) and after calcined at 300 °C (b)

2.2 卟啉锡敏化的 TiO₂ 纳米管的固体紫外-可见漫反射光谱

图 3 为卟啉锡二氯甲烷溶液的紫外-可见吸收光谱和卟啉锡敏化的 TiO₂ 纳米管的固体紫外-可见漫反射光谱。由图 3A 可知,卟啉锡的 Soret 吸收带位于 425 nm 处,4 个 Q 带分别位于 519 nm、559 nm、600 nm 和 627 nm 处。从图 3B 中可以看到, TiO₂ 纳米管在可见光范围内没有吸收,而卟啉锡敏化的 TiO₂ 纳米管在 400~650 nm 范围内有明显的吸收。这表明卟啉锡被负载在 TiO₂ 纳米管表面。与卟啉锡单体在 400~650 nm 范围内的吸收光谱相比,卟啉锡敏化的 TiO₂ 纳米管吸收峰的形状十分相似,位置没有发生移动,但发生了明显的宽化。说明卟啉锡在 TiO₂ 纳米管的表面以单体的形式存在且分散均匀,没有形成聚集体。这对于卟啉与 TiO₂ 之间的电子转移十分有利。此外,其吸收峰的宽化也表明 TiO₂ 与卟啉分子之间存在着某种电子相互作用。这些结果预示着对于 TiO₂ 纳米管来说,卟啉锡可能是一个有效的敏化剂。利用它的敏化作用,我们有可能得到一个 TiO₂ 基高效可见光催化剂。

2.3 卟啉锡敏化的 TiO₂ 纳米管的可见光光催化性能

图 4 示出了对硝基苯酚光催化降解动力学曲

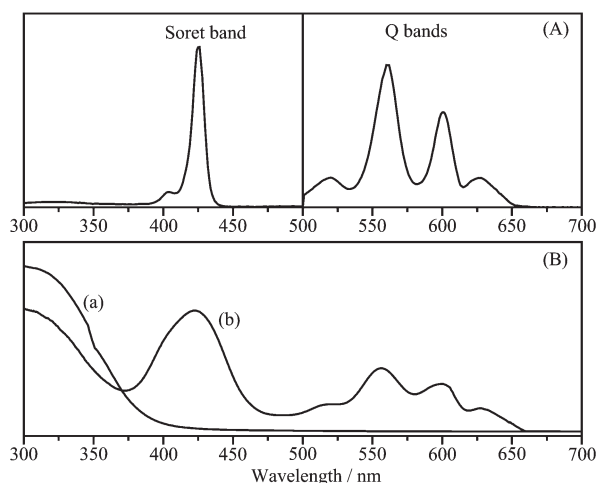


图 3 (A) 卟啉锡二氯甲烷溶液的紫外-可见吸收光谱; (B) TiO_2 纳米管(a)和卟啉锡敏化的 TiO_2 纳米管(b)的固体紫外-可见漫反射光谱; 卟啉锡在 TiO_2 纳米管上的理论负载量为 $40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ TiO_2 纳米管, TiO_2 纳米管为 300°C 煅烧后的样品

Fig.3 (A) UV-Vis spectrum of CH_2Cl_2 solution of SnTPP, and (B) solid diffuse reflectance UV-Vis spectra of SnTPP (a) and SnTPP-TiNTs (b); Loading content of SnTPP on TiNTs is $40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ TiNTs; TiNTs are calcined at 300°C

线。由图 4a 可以看到,在 TiO_2 纳米管的作用下,对硝基苯酚并未发生明显的光催化降解反应,可见光照射 40 min 后,仅有 3.3% 的对硝基苯酚发生了降解,这说明 TiO_2 纳米管几乎不具有可见光催化活性。与此相反,当卟啉锡敏化的 TiO_2 纳米管作为光催化剂时,对硝基苯酚在可见光照射下发生了显著的降解,光照 40 min 后,有 69.1% 的对硝基苯酚被降解。这个结果表明,对于 TiO_2 纳米管来说,卟啉锡是一个非常有效的敏化剂,在它的敏化作用下, TiO_2 纳米管的可见光催化性能可以得到显著的增强。其作用机制可能是:当卟啉锡敏化的 TiO_2 纳米管受到可见光照射时,卟啉锡被激发至激发态。然后,卟啉锡的激发态电子通过界面电子转移注入到 TiO_2 纳米管的导带上。这些电子再与表面吸附的 O_2 发生反应,生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性物种。最后,对硝基苯酚在上述活性物种的氧化作用下发生降解反应。

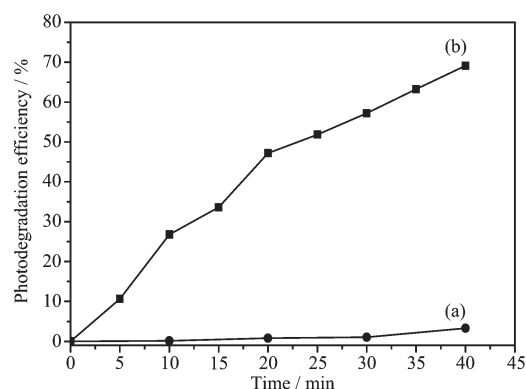


图 4 使用(a) TiO_2 纳米管或(b)卟啉锡敏化的 TiO_2 纳米管作为催化剂时,对硝基苯酚($1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)在可见光照射下的光催化降解动力学曲线

Fig.4 Kinetic curves of *p*-nitrophenol ($1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) degradation under visible irradiation in the presence of TiNTs (a) or SnTPP-TiNTs (b)

为了进一步深刻理解卟啉锡敏化的 TiO_2 纳米管光催化行为,我们对 TiO_2 纳米粒子、卟啉锡敏化的 TiO_2 纳米粒子(SnTPP-P25)的可见光催化活性进行了检测,相应结果列于表 1。由表 1 可以看到,与 TiO_2 纳米管类似, TiO_2 纳米粒子的可见光催化活性很低。将卟啉锡负载到 TiO_2 纳米粒子表面后, TiO_2 纳米粒子的可见光催化性能得到了显著的增强。这表明卟啉锡是一个高效的 TiO_2 敏化剂。有趣的是,与卟啉锡敏化的 TiO_2 纳米粒子相比,卟啉锡敏化的 TiO_2 纳米管具有更高的可见光催化活性。光照 30 min 后,在其催化作用下,对硝基苯酚的降解率达到了 57.2%(图 4)。与卟啉锡敏化的 TiO_2 纳米粒子(P25)相比,二者的光催化活性差可达 15.4%。这可能是由于两个原因引起的:一是 TiO_2 纳米管的比表面积 ($120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 远大于 TiO_2 纳米粒子(P25, $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),故 TiO_2 纳米管提供了更大的反应界面;二是 TiO_2 纳米管的高长径比有利于光生电子的传输,这使得在光催化过程中卟啉锡与 TiO_2 纳米管之间的电子转移较其与纳米粒子之间的电子转移更为有效。

2.4 光电化学行为

图 5 所示为分别以 SnTPP-P25/FTO 和 SnTPP-TiNTs/FTO 为光阳极的太阳能电池的 *I-V* 特性曲

表 1 P25 和 SnTPP-P25 的可见光催化活性

Table 1 Visible photocatalytic activity of P25 and SnTPP-P25

Photocatalyst	Concentration of <i>p</i> -nitrophenol / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Irradiation time / min	Degradation efficiency / %
P25	1×10^{-4}	30	0.14
SnTPP-P25	1×10^{-4}	30	41.8

表 2 太阳能电池的参数

Table 2 Parameters of solar cells

Photoanode	$J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc} / V	FF	$\eta / \%$
P25/FTO	0.01	0.14	0.11	0.000 2
TiNTs/FTO	0.04	0.10	0.10	0.000 4
SnTPP-P25/FTO	0.25	0.27	0.28	0.02
SnTPP-TiNTs/FTO	0.45	0.38	0.37	0.06

J_{sc} : short circuit current; V_{oc} : open circuit voltage; FF: fill factor; η : photoelectric conversion efficiency.

线。相关的电池参数列于表 2。如图 5(a)所示, P25/FTO 电极的 $I-V$ 性能较差, 其短路电流(J_{sc})很小。与 P25/FTO 电极相比, TiNTs/FTO 电极的短路电流有所提高。同样, 与 SnTPP-P25/FTO 相比, SnTPP-TiNTs/FTO 也表现出更大的短路电流。这个顺序与我们在光催化实验中所观察到的可见光催化活性顺序一致。另外, 以 SnTPP-P25/FTO 和 SnTPP-TiNTs/FTO 为光阳极的太阳能电池的光电流谱(图 5 中插图)显示, 在可见光区, SnTPP-TiNTs/FTO 的光电转换效率明显大于 SnTPP-P25/FTO。这些结果进一步说明了电子在 TiO₂ 纳米管中的迁移和传输更加有效, 并从侧面进一步证明了 SnTPP-TiNTs 的高可见光催化活性可能主要应归因于 TiO₂ 纳米管的特殊形貌。

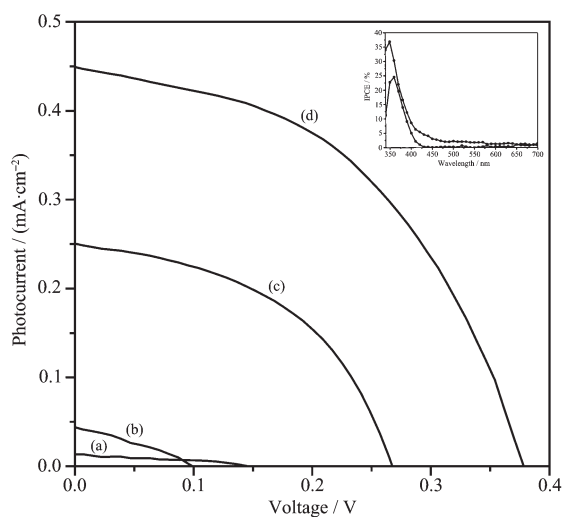


图 5 太阳能电池的光电流-电压曲线, 光阳极分别为: (a) P25/FTO, (b) TiNTs/FTO, (c) SnTPP-P25/FTO 和(d) SnTPP-TiNTs/FTO

Fig.5 Photocurrent-voltage curves of the solar cells fabricated using (a) P25/FTO, (b) TiNTs/FTO, (c) SnTPP-P25/FTO and (d) SnTPP-TiNTs/FTO

3 结 论

综上所述, 卟啉锡是一个高效的 TiO₂ 敏化剂。

在它的敏化作用下, TiO₂ 纳米管的可见光催化性能可以得到显著的增强。在这个过程中, 催化剂形貌是一个重要的影响因素, 卟啉锡敏化的 TiO₂ 纳米管的高可见光催化活性应归因于 TiO₂ 纳米管的管状结构。此外, 催化剂的光催化活性与其光电化学行为之间存在着对应关系, 通过对光电化学行为的了解可以从侧面进一步揭示光催化反应机制。

参考文献:

- [1] Kuang D B, Brillet J, Chen P, et al. *ACS Nano*, **2008**,**2**:1113-1116
- [2] Lei B X, Liao J Y, Zhang R, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**:15228-15233
- [3] Lee C Y, Hupp J T. *Langmuir*, **2010**,**26**:3760-3765
- [4] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. *Nano Lett.*, **2005**,**5**: 191-195
- [5] Li H Q, Qu J, Cui Q Z, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:9487-9490
- [6] Berger S, Ghicov A, Nah Y C, et al. *Langmuir*, **2009**,**25**:4841-4844
- [7] Popat K C, Eltgroth M, LaTempa T J, et al. *Small*, **2007**,**3**: 1878-1881
- [8] El-Bahy Z M, Ismail A A, Mohamed R M. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**166**:138-143
- [9] Binitha N N, Yaakob Z, Reshmi M R, et al. *Catal. Today*, **2009**,**147S**:S76-S80
- [10] Ao Y, Xu J, Fu D, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**167**:413-417
- [11] FENG Cai-Xia(冯彩霞), WANG Yan(王岩), JIN Zhen-Sheng (金振声), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2008**,**24**:633-638
- [12] HUANG Dong-sheng(黄东升), CHEN Chao-Feng(陈朝凤), LI Yu-hua(李玉花). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**,**23**:738-742
- [13] Wang Q, Yang X, Chi L, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**,**91**: 330-336
- [14] Park H, Yang C, Choi W. *J. Power Sources*, **2012**,**216**:36-41

- [15] LUO Yun(罗云), SHI Yong-Ping(史永平), YAO Gui-Ping(姚桂平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**:1139-1144
- [16] CAI Jin-Hua(蔡金华), HUANG Jin-Wang(黄锦汪), YE Yuan-Jian(叶元坚), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2009**, **30**:440-446
- [17] YAN Ya(严亚), LU Ying(吕瑛), XIA Yi(夏怡), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, **27**:1999-2004
- [18] Zhu K, Neale N R, Miedaner A, et al. *Nano Lett.*, **2007**, **7**: 69-74
- [19] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. *Nano Lett.*, **2006**, **6**: 215-218
- [20] Liu C Y, Pan H L. *Science*, **1993**, **261**:897-899
- [21] Hodos M, Horváth E, Haspel H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **399**:512-515
- [22] Tian B L, Zhang X T, Dai S X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:5361-5364
- [23] Nian J N, Chen S A, Tsai C C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:25817-25824
- [24] Tsai C C, Teng H. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**:367-373
- [25] Nian J N, Teng H. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:4193-4198