

卟咯锰(III)配合物催化 RNA 磷酸二酯类似物 HpPNP 的水解断裂反应机理

李 皎¹ 徐 艳¹ 许 旋¹ 徐志广^{*1} 刘海洋^{*2}

(¹ 华南师范大学化学学院, 教育部环境理论化学重点实验室, 广州 510006)

(² 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510641)

摘要: 采用密度泛函 B3LYP 方法研究了卟咯锰(III)配合物催化水解断裂 RNA 磷酸二酯类似物 2-羟丙基-4-硝基苯基磷酸酯 (HpPNP) 的反应机理以及中位取代基的性质和数目对反应能垒的影响。计算结果表明: 断裂反应以特殊碱催化(SBC)机理进行, 卟咯锰(III)配合物与 HpPNP 形成双氢键和双配位独特的过渡态结构, 经由 P-O 键断裂后形成产物。与无催化剂时相比, 带吸电子取代基的卟咯锰(III)配合物的催化能使反应能垒下降 4%~34%。卟咯锰(III)配合物中位的吸电子取代基效应能显著降低反应能垒, 促进水解断裂反应的进行。

关键词: 卟咯; 锰; RNA; 2-羟丙基-4-硝基苯基磷酸酯; 水解机理; 取代基效应

中图分类号: O614.71¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)03-0435-08

DOI: 10.11862/CJIC.2020.064

Mechanism of Catalytic Hydrolysis Cleavage of RNA Phosphodiester Analogue HpPNP by Corrole Manganese(III) Complex

LI Jiao¹ XU Yan¹ XU Xuan¹ XU Zhi-Guang^{*1} LIU Hai-Yang^{*2}

(¹Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Ministry of Education, School of Chemistry,
South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The mechanism of catalytic hydrolysis cleavage of RNA phosphodiester analogue 2-(hydroxypropyl)-4-nitrophenyl phosphate (HpPNP) by corrole manganese(III) complex were studied by density functional theory B3LYP method. And the influence of the reaction energy barrier for the property and number of the *meso*-substituents were also investigated. The results show that the fracture reaction is carried out by special base catalysis (SBC) mechanism, and the corrole manganese(III) complex forms a unique transition state structure of double hydrogen bond and double coordination with HpPNP, and then the product is formed after the P-O bond is broken. Corrole manganese(III) complexes with electron-absorbing substituents can reduce the energy barrier by 4% to 34% compared with that without catalyst. The electron absorbing substituent effect in corrole manganese(III) complexes can significantly reduce the reaction energy barrier and promote the hydrolysis fracture reaction.

Keywords: corrole; manganese; RNA; 2-(hydroxypropyl)-4-nitrophenyl phosphate; hydrolysis mechanism; substituent effect

收稿日期: 2019-08-23。收修改稿日期: 2019-12-12。

国家自然科学基金(No.21671068)和广东省自然科学基金(No.S2012010008763, 2017A050506048)资助项目。

*通信联系人。E-mail: chzgxu@senu.edu.cn, chhyliu@scut.edu.cn

0 引言

卟咯是一类具有 18π 电子共轭体系的类卟啉大环化合物^[1], 环中有三个亚胺基团, 比较容易进行酸式解离反应, 形成三价阴离子配体, 其空腔小能与金属离子形成稳定的高价卟咯金属配合物^[2-6]。实验研究发现金属卟咯配合物能够与 DNA 相互作用并催化断裂 DNA, 在光动力治疗和抗肿瘤等生物医学应用方面具有良好前景, 卟咯金属配合物和 DNA 的相互作用及其核酸酶活性逐渐成为生物化学领域的热点研究之一^[7-15]。卟咯锰(III)配合物的活性中心锰离子具有良好的氧化还原特性, 且结构稳定, 因此在结合 DNA、催化氧化 DNA 断裂等方面具有较好的化学生物活性^[7]。但是其断裂位置以及机理仍无法从现有实验研究中得到很好的解答。

磷酸酯及其衍生物广泛地存在于各种生物分子中, 其动力学稳定性在遗传信息的储存和代谢过程中发挥关键的作用^[16]。磷酸二酯结构为 DNA 和 RNA 骨架的重要组成结构, 在 DNA 和 RNA 核苷酸之间的磷酸二酯键可以被催化氧化裂解或水解^[17]。DNA、RNA 的复制和翻译都与磷酸酯的裂解密切相关, 因此深入了解磷酸二酯的水解机理具有重要的意义。一般认为在水解过程中, 亲核分子与体系的磷中心原子之间的亲核进攻过程会使离去基团 P-O 键断裂并产生解离^[18-19]。其反应过程主要有一般碱催化(GBC)和特殊碱催化(SBC)两种机理^[20-23]。在实际研

究中, 选用 RNA 磷酸二酯的类似物 2-羟丙基-4-硝基苯基磷酸酯(HpPNP)作为磷酸二酯结构的参照物的研究较多^[17,20-21,24]。因此, 我们从理论上研究卟咯锰(III)金属配合物催化 RNA 磷酸二酯类似物 HpPNP 的水解断裂反应, 探究其水解断裂机理及中位取代基性质对反应的影响, 从分子水平上了解这类化合物水解断裂磷酸二酯键链的作用机制。

1 计算方法

首先以 5,10,15-三(五氟苯基)卟咯锰(TPFC)配合物 **1** 为模型, 研究其催化 HpPNP 水解反应机理, 然后在卟咯环上的中位 5、10 和 15 同时引入吸电子基团(-CN、-OCH₃)和供电子基团(-NH₂、-CH₂CH₃)构成 4 个配合物系列(**2~5**)研究取代基性质对反应的影响; 另一方面再以中位被 -C₆F₅ 取代, 构成一取代、二取代和三取代等 5 个配合物(**1, 6a~7b**)研究取代基数量对反应的影响, 配合物的结构见图 1。我们课题组参考以往文献发现 B3LYP^[25]方法优化的结构更接近实验值^[26], 因此本文采用密度泛函理论的 B3LYP 方法, 锰离子用 LanL2DZ 基组, 磷原子用 6-311G* 基组, C、N、H、O、F 用 6-31G* 基组。有关理论计算显示卟咯锰(III)配合物五重态最稳定^[26], 因此本文所有配合物分子均为五重态。各反应物、生成物优化构型的振动频率均无虚频, 表明分子构型稳定, 各过渡态化合物有且仅有一个虚频, 并经 IRC 验证, 获得相应的反应物和产物结构。以上所有的计算过程均使用

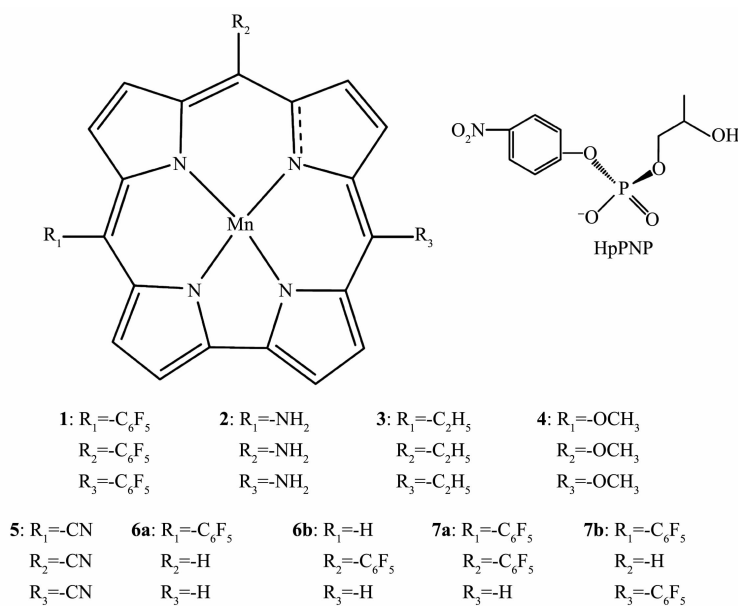


图 1 卟咯锰(III)配合物结构

Fig.1 Structures of corrole manganese(III) complexes

Gaussian09^[27]程序完成。

2 结果与讨论

2.1 水解反应机理

经过对卟咯锰(III)配合物催化 HpPNP 水解反应过渡态构型的多次尝试计算,找出在 OH⁻作用下以 SBC 机理进行水解反应的过渡态 TS,并通过 IRC 方法得到反应物和产物结构,获得磷酸二酯类似物 HpPNP 的一条可能水解途径,如图 2 所示。以 5,10,15-三(五氟苯基)卟咯锰(TPFC)配合物 **1** 为例,在过渡态(TS)时,水分子与 O_a 和磷酸基团上的 O 原子形成双氢键结构。在水解过程中(见图 3),锰离子与进攻的 O_a 原子之间的配位键长从 0.195 7 nm 增加到 0.229 0 nm,锰离子与 O_b 原子之间的距离从 0.569 0 nm 减少到 0.209 6 nm, Mn 与 O_a、O_b 原子形

成双配位结构,该结构能稳定过渡态的构型。P 原子与进攻的 O_a 原子之间的距离从 0.420 3 nm 减少到 0.220 6 nm, P 原子与离去的 O_c 原子之间的键长由 0.176 2 nm 增加到 0.181 1 nm。随着水解反应继续进行,最终 P-O_c 键断裂, P-O_a 键形成,键长为 0.165 3 nm, Mn-O_b 形成有效配位键长 0.207 8 nm。表明在卟咯锰(III)配合物催化作用下 P-O_a 产生键合作用,削弱 P-O_c 键。无催化剂中性条件下的过渡态如图 3 中 TS(uncatalyzed),与配合物 **1** 中的 TS 对比, P 原子与进攻的 O_a 原子之间的距离从 0.297 3 nm 减少到 0.220 6 nm, P 原子与离去的 O_c 原子之间的键长由 0.193 0 nm 减少到 0.181 1 nm,说明在催化剂的作用下,过渡态从一个松散的结构到一个紧凑的结构。

电荷转移在化学反应中也是基本的过程之一,根据 NPA(自然电荷布局分析),各反应态的平衡构型

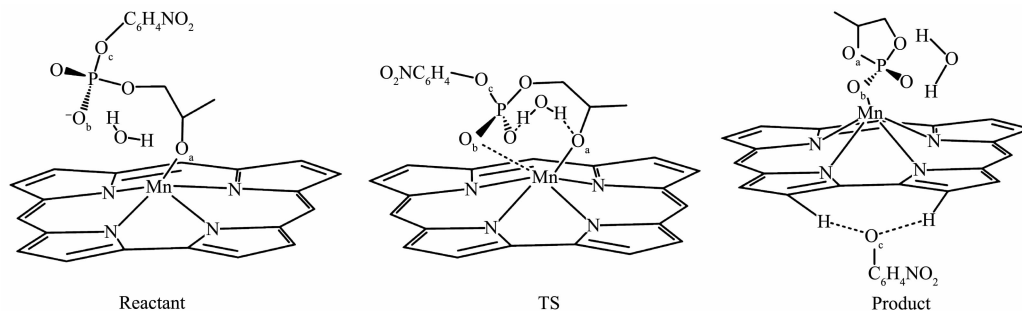


图 2 卟咯锰(III)配合物催化 HpPNP 水解反应机理简图

Fig.2 Schematic diagram of HpPNP hydrolysis reaction mechanism of corrole manganese(III) complex

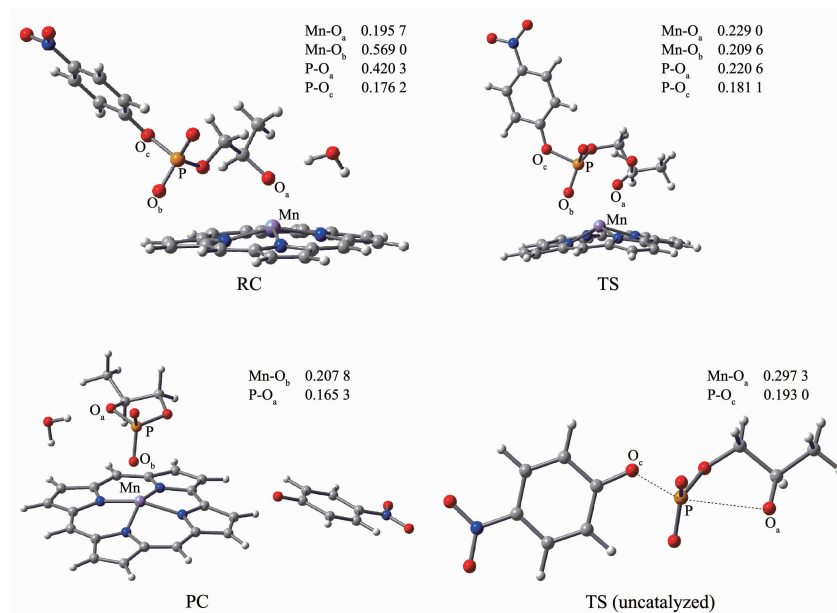


图 3 配合物 **1** 催化 HpPNP 水解过程中的反应物、过渡态和产物的几何优化构型及主要键长(nm)

Fig.3 Optimal configurations of reactant, transition state and product with some bond length (nm) during HpPNP hydrolysis catalyzed by complex **1**

的重要原子或基团的电荷列于表 1, 随着反应的进行, HpPNP 中作为离去的基团 $-O-C_6H_4-NO_2$ 带的负电荷增加, 从 -0.665 至 -0.692 , 离去时增至 -0.968 , 咪咯锰的负电荷从 -0.527 减至 -0.198 , 说明水解反应过程中负电荷从咪咯锰转移到离去基团 $-O-C_6H_4-NO_2$ 上面, 导致离去基团容易解离, $P-O_c$ 键断裂。

表 1 配合物 1 各反应态的 NPA 电荷

Table 1 NPA charge of reactant, transition state and product for complex 1

	RC	TS	PC
Q- $O-C_6H_4-NO_2$	-0.665	-0.692	-0.968
Q Corrole Mn	-0.527	-0.308	-0.198

通过计算 HpPNP 分别在无催化剂中性条件和咪咯锰(III)配合物 1 催化条件下的水解反应能垒, 以反应物优化得到的零点校正能为零势能面, 得出 HpPNP 水解反应能垒(Supporting information)。咪咯锰(III)配合物 1 催化 HpPNP 水解的反应能垒为 $77.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 明显低于无催化剂时的计算水解反应能垒 $96.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和实验值 $118.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [17]。同时, 也低于文献报道 $Zn(OH)_2$ [12]aneN₃ 配合物催化 HpPNP 水解的计算反应能垒 $92.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [24]。这说明咪咯锰(III)配合物能明显降低 HpPNP 水解的反应能垒, 加快反应速率。

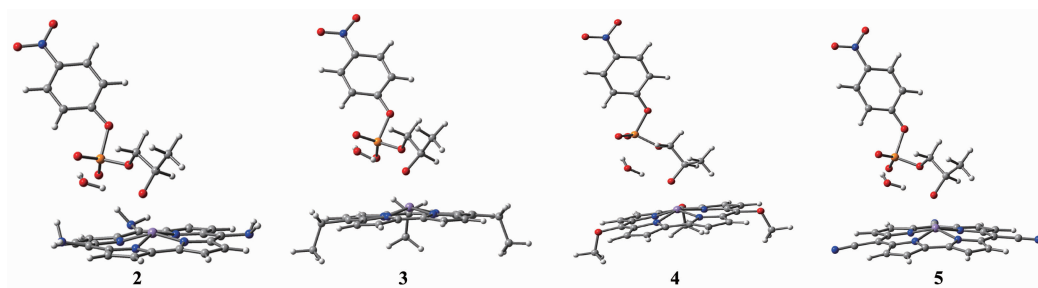
2.2 中位取代基作用下的咪咯锰配合物催化

HpPNP 水解反应

在咪咯环上的中位引入不同的吸电子基团 ($-CN$ 、 $-OCH_3$) 和供电子基团 ($-NH_2$ 、 $-CH_2CH_3$) 构成 4 个配合物, 考察中位取代基对水解反应的影响。对咪咯锰(III)中位不同取代基的反应物 1~5 的结构进行几何优化, 优化结构如图 4 所示, 从图中可以看出反应物结构相似。优化的部分几何结构参数列于表 2, 从表中可见, 随着取代基吸电子能力的增强, $Mn-O_a$ 键长呈规律性缩短, 从 0.2006 nm 减少到 0.1936 nm , 其它结构参数并没有发生明显变化, 说明反应前中位取代基对反应物构型影响并不明显。

计算中位不同取代基的咪咯锰(III)配合物催化 HpPNP 水解反应的过渡态, 结构见图 5。各配合物的过渡态结构相似, 形成双氢键结构和双配位结构。几何结构优化所得参数见表 3, 随着取代基的吸电子性能增加, $Mn-O_b$ 的键长呈规律性缩短, 从 0.2360 nm 减少到 0.1962 nm , 进攻基团的 $P-O_a$ 键长从 0.2351 nm 逐渐减少至 0.2161 nm , 过渡态结构越来越紧凑。

对各配合物的反应态和过渡态进行二级微扰稳定化能分析(表 4), 与反应态相比, 过渡态 P 与 O_c 间的 $E(2)$ 有不同程度的下降, 进攻基团 P 与 O_a 间的 $E(2)$ 值大于 $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 且 $E(2)$ 值不断增加, 随着取



White: hydrogen, Gray: carbon, Blue: nitrogen, Purple: manganese, Red: oxygen, Orange: phosphorus

图 4 反应物 2~5 的几何优化结构图

Fig.4 Optimized geometrical structures of reactants 2~5

表 2 反应物 1~5 的部分键长

Table 2 Selected bond lengths of reactants 1~5

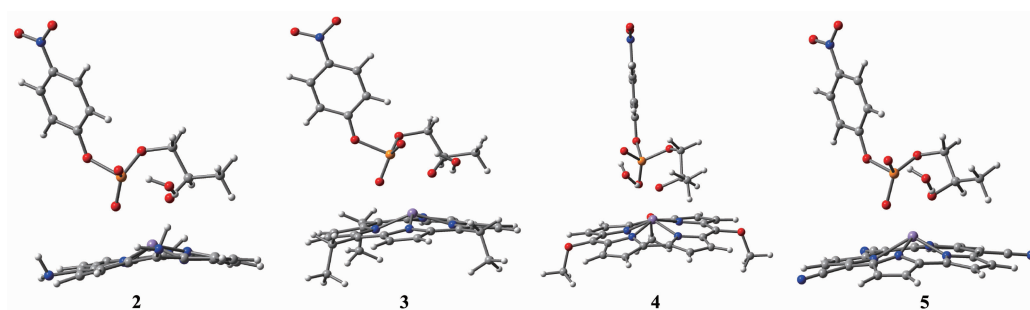
Complex	Substituent	$d(Mn-O_a) / \text{nm}$	$d(Mn-O_b) / \text{nm}$	$d(P-O_c) / \text{nm}$	$d(P-O_a) / \text{nm}$
2	$-NH_2$	0.200 6	0.579 9	0.176 3	0.422 3
3	$-C_2H_5$	0.197 6	0.586 6	0.177 6	0.420 8
4	$-OCH_3$	0.195 8	0.648 3	0.178 1	0.424 6
1	$-C_6F_5$	0.195 7	0.569 0	0.176 2	0.420 3
5	$-CN$	0.193 6	0.576 4	0.176 5	0.419 7

代基吸电子能力的增强, P 与 O_a 间的作用逐渐增大。为进一步探讨取代基对配合物前线轨道能级的影响, 对各个配合物的前线分子轨道进行分析, 具体数据见表 5。从表中可以看出, 取代基的吸电子效应使体系各轨道能下降, 其中占据轨道能下降明显, HOMO 轨道主要分布在卟咯骨架上, LUMO 轨道主要分布在离去基团上 (轨道图见 Supporting information)。

对各个配合物催化 HpPNP 水解反应能垒进行分析, 具体数据见表 6。表中数据显示随着取代基吸

电子能力的增强, HpPNP 水解能垒由 $104.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (含 $-\text{NH}_2$ 配合物 **2**) 降低至 $63.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (含 $-\text{CN}$ 配合物 **5**), 可见吸电子取代基将显著降低反应能垒, 有利于水解反应的进行。

从反应态到过渡态, 随着取代基吸电子能力的增强, $\text{P}-O_c$ 的键长增加的幅度逐渐减小, 例如配合物 **2** 和 **5** 的 $\text{P}-O_c$ 键长增加值分别为 0.006 7 和 0.001 5 nm, 导致体系过渡态的能量上升幅度也相应减少; 同时, $\text{P}-O_a$ 的键长缩短的幅度增大, 例如配合物 **2** 和 **5** 的 $\text{P}-O_a$ 键长减少值分别为 0.187 2 和 0.203 6 nm,



White: hydrogen, Gray: carbon, Blue: nitrogen, Purple: manganese, Red: oxygen, Orange: phosphorus

图 5 反应物 **2**~**5** 过渡态的几何优化结构图

Fig.5 Optimized geometrical structures of transition states of reactants **2**~**5**

表 3 反应物 **1**~**5** 过渡态的部分键长

Table 3 Selected bond lengths of transition states of reactants **1**~**5**

Complex	Substituent	$d(\text{Mn}-O_a) / \text{nm}$	$d(\text{Mn}-O_b) / \text{nm}$	$d(\text{P}-O_c) / \text{nm}$	$d(\text{P}-O_a) / \text{nm}$
2	$-\text{NH}_2$	0.231 2	0.236 0	0.183 0	0.235 1
3	$-\text{C}_2\text{H}_5$	0.225 5	0.231 4	0.184 0	0.228 3
4	$-\text{OCH}_3$	0.225 8	0.224 7	0.183 7	0.225 0
5	$-\text{CN}$	0.218 3	0.196 2	0.178 0	0.216 1

表 4 不同中位取代卟咯 Mn(III) 配合物的 $E(2)$

Table 4 $E(2)$ of Corrole Mn(III) complexes with different *meso* substituents

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Complex	2	3	4	1	5
RC $\text{P}-O_c$	1 143.06	1 104.57	1 082.79	1 242.30	1 195.27
TS $\text{P}-O_c$	1 045.30	1 072.09	1 066.86	1 115.02	1 145.11
TS $\text{P}-O_a$	194.58	228.44	250.09	286.96	304.14

表 5 不同中位取代卟咯 Mn(III) 配合物的轨道能

Table 5 Orbital energies of corrole Mn(III) complexes with different *meso* substituents

a.u.

Complex	2	3	4	1	5
Substituent	$-\text{NH}_2$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{C}_6\text{F}_5$	$-\text{CN}$
E_{HOMO}	0.052 2	0.028 7	0.018 8	-0.003 9	-0.020 3
E_{LUMO}	0.070 9	0.077 8	0.081 9	0.069 2	0.059 0

表 6 不同取代基配合物水解反应的反应能垒

Table 6 Reaction energy barriers of hydrolysis reaction of the complexes with different substituents

Complex	2	3	4	1	5
Energy barrier	104.81	92.09	81.49	77.23	63.76

kJ·mol⁻¹

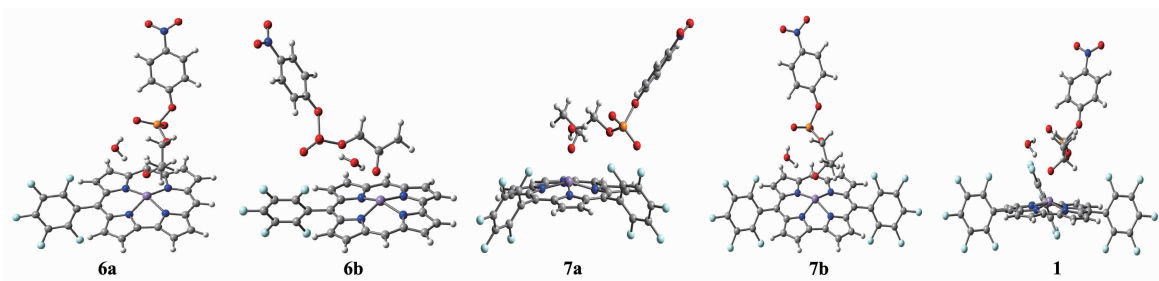
导致体系过渡态的能量下降幅度增大。两者共同作用下,导致上述体系的反应能垒随取代基吸电子能力的增强而下降。因此在上述 5 个体系中,含强吸电子基-CN 的配合物 **5** 催化 HpPNP 水解的反应能垒最低。

2.3 取代数对咪咯锰配合物催化 HpPNP 水解反应的影响

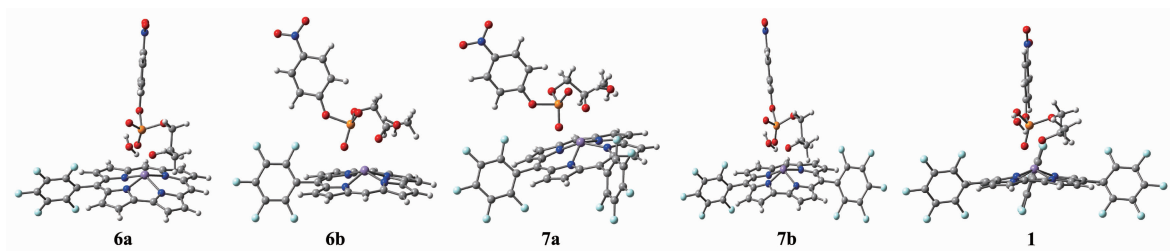
当中位取代基为五氟苯基时,探究取代基数目对咪咯锰(III)配合物催化 HpPNP 水解的影响。对反应物 **1**,**6a~7b** 在五重态下的结构进行几何优化,优化

结构如图 6 所示,各体系优化的部分作用键长列于表 7。各键长并没有发生明显变化,说明反应前中位五氟苯基的取代数对咪咯锰(III)配合物与 HpPNP 作用影响并不明显。

咪咯锰(III)配合物 **1**,**6a~7b** 催化 HpPNP 水解反应的过渡态见图 7,各配合物的过渡态结构均呈双配位和双氢键结构。几何结构优化所得部分键长见表 8。从表 8 可见,随着五氟苯基数目的增加,Mn-O_b 键长从单(五氟苯基)咪咯锰配合物的 0.223 3 nm 减至双(五氟苯基)咪咯锰配合物的 0.215 6 nm,而三(五



White: hydrogen, Gray: carbon, Blue: nitrogen, Purple: manganese, Red: oxygen, Orange: phosphorus

图 6 反应物 **1**, **6a~7b** 的几何优化结构图Fig.6 Optimized geometrical structures of reactants **1**, **6a~7b**

White: hydrogen, Gray: carbon, Blue: nitrogen, Purple: manganese, Red: oxygen, Orange: phosphorus

图 7 反应物 **1**, **6a~7b** 过渡态的几何优化结构图Fig.7 Optimized geometrical structures of transition states of reactants **1**, **6a~7b**表 7 反应物 **1**, **6a~7b** 的部分键长Table 7 Selected bond length parameters of reactants **1**, **6a~7b**

Complex	$d(\text{Mn}-\text{O}_a) / \text{nm}$	$d(\text{Mn}-\text{O}_b) / \text{nm}$	$d(\text{P}-\text{O}_c) / \text{nm}$	$d(\text{P}-\text{O}_d) / \text{nm}$
6a	0.197 0	0.566 0	0.177 6	0.415 7
6b	0.196 9	0.579 4	0.177 3	0.417 3
7a	0.196 4	0.570 1	0.176 8	0.417 8
7b	0.196 0	0.564 9	0.177 0	0.415 3
1	0.195 7	0.569 0	0.176 2	0.420 3

氟苯基)卟咯锰配合物降至 0.2096 nm。P-O_c 键长从单(五氟苯基)卟咯锰配合物的 0.183 5 nm 减至双(五氟苯基)卟咯锰配合物的 0.182 1 nm, 而三(五氟苯基)卟咯锰配合物降至 0.181 1 nm。过渡态结构越来越紧凑。而配合物 **6b** 和 **7a** 由于受到五氟苯基与 HpPNP 中苯环的排斥作用, 导致 P-O_a 键的键长缩短。

对各配合物的反应态和过渡态进行了二级微扰稳定化能分析(表 9)。与反应态相比, 过渡态 P 与 O_c 间的 $E(2)$ 有不同程度的下降, 进攻基团 P 与 O_a 间的 $E(2)$ 值大于 245 kJ·mol⁻¹, $E(2)$ 值总体逐渐增大, 而配合物 **7b** 可能是空间位阻小导致进攻基团 P 与 O_a 间的 $E(2)$ 值较小, 随着五氟苯基数目的增多, P 与 O_a 间的作用总体增大。从表 10 中可以看出随着吸电子

取代基数目的增加, HOMO 占据轨道能下降明显, LUMO 轨道能没有明显变化。

对各个配合物催化 HpPNP 水解反应能垒进行分析, 具体数据见表 11, 发现随着五氟苯基数目的增多, 反应能垒由 85.74 kJ·mol⁻¹ 减至 77.23 kJ·mol⁻¹, 说明在卟咯锰(III)配合物的中位引入不同数目的五氟苯基能显著降低水解反应能垒, 促进水解断裂反应的进行。

另一方面, 上述取代基数目的变化导致反应能垒变化幅度约为 8 kJ·mol⁻¹, 而吸电子取代基性质变化导致反应能垒变化幅度大大提升到 41 kJ·mol⁻¹, 远大于取代基数目的变化对反应能垒的影响。理论上, 在 HpPNP 水解反应中, 卟咯锰(III)配合物中位引入强吸电子基团能获得更低的反应能垒。

表 8 反应物 **1**, **6a**~**7b** 过渡态的部分键长

Table 8 Selected bond length parameters of transition states of reactants **1**, **6a**~**7b**

Complex	$d(\text{Mn-O}_a) / \text{nm}$	$d(\text{Mn-O}_b) / \text{nm}$	$d(\text{P-O}_c) / \text{nm}$	$d(\text{P-O}_a) / \text{nm}$
6a	0.226 7	0.223 3	0.183 5	0.224 9
6b	0.228 9	0.220 7	0.183 1	0.222 6
7a	0.230 1	0.215 6	0.182 3	0.221 2
7b	0.226 4	0.217 3	0.182 1	0.224 7
1	0.229 0	0.209 6	0.181 1	0.220 6

表 9 不同中位取代卟咯 Mn(III)配合物的二级微扰稳定化能

Table 9 $E(2)$ of corrole Mn(III) complexes with different *meso* substituents

Complex	kJ·mol ⁻¹				
	6a	6b	7a	7b	1
RC P-O _c	1 102.52	1 106.36	1 126.00	1 122.75	1 242.30
TS P-O _c	1 076.22	1 084.30	1 101.43	1 042.12	1 115.02
TS P-O _a	250.38	264.43	281.23	247.54	286.96

表 10 不同中位取代卟咯 Mn(III)配合物的轨道能

Table 10 Orbital energies of corrole Mn(III) complexes with different *meso* substituents

Complex	a.u.				
	6a	6b	7a	7b	1
E_{HOMO}	0.015 2	0.013 9	0.003 7	0.004 4	-0.003 9
E_{LUMO}	0.076 6	0.078 1	0.074 1	0.074 2	0.069 2

表 11 不同取代基配合物水解反应的反应能垒

Table 11 Reaction energy barriers of hydrolysis reaction of the complexes with different substituents

Complex	kJ·mol ⁻¹				
	6a	6b	7a	7b	1
Energy barrier	85.74	85.56	82.26	82.04	77.23

3 结 论

探究了咪咯锰(Ⅲ)催化 HpPNP 水解断裂的反应机理并探讨了中位取代基对水解反应的影响,水解的关键在于 P-O_a 键的形成与 P-O_c 键的断裂,在过渡态时水分子与 O_a 和磷酸基团上的 O 原子形成双氢键结构, Mn 与 O_a、O_b 原子形成双配位结构。其中含-CN 取代基的配合物 **6** 反应能垒最低为 63.76 kJ·mol⁻¹, 为无催化剂反应能垒的 66% 左右, 并且随着取代基吸电子能力的增强, 水解反应能垒有明显降低。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

参考文献:

- [1] Johnson A W, Kay I T. *J. Chem. Soc.*, **1965**, **223**:1620-1629
- [2] Kadish K M, Erben C, Ou Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**: 3312-3219
- [3] Gross Z, Galili N, Simkhovich L, et al. *Org. Lett.*, **1999**, **1**: 599-602
- [4] Paolesse R, Jaquinod L, Nurco D J, et al. *Chem. Commun.*, **1999**, **30**:1307-1308
- [5] Gryko D T, Jadach K. *J. Org. Chem.*, **2001**, **66**:4267-4275
- [6] Ghosh A, Wondimagegn T, Parusel A B J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:5100-5104
- [7] LIU Hai-Yang(刘海洋), LIU Lan-Ying(刘兰英), ZHANG Lei(张雷), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2007**, **28**:1628-1630
- [8] Shi L, Liu H Y, Si L P, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2010**, **21**: 373-375
- [9] Lu J, Liu H Y, Shi L, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2011**, **22**:101-104
- [10] SHI Lei(史蕾), JIANG Huan-Feng(江焕峰), YIN Wei(尹伟), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2012**, **28**:465-469
- [11] Huang J T, Wang X L, Zhang Y, et al. *Transition Met. Chem.*, **2013**, **38**:283-289
- [12] HUANG Jun-Teng(黄俊腾), ZHANG Yang(张阳), WANG Xiang-Li(王湘利), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**:1649-1656
- [13] ZHANG Yang(张阳), CHEN Huan(陈欢), WEN Jin-Yan(闻金燕), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2013**, **34**:2462-2469
- [14] Zhang Y, Wang Q, Wen J Y, et al. *Chin. J. Chem.*, **2013**, **31**: 1321-1328
- [15] Zhang Y, Wen J Y, Wang X L, et al. *Appl. Organomet. Chem.*, **2014**, **28**:559-566
- [16] Zhang X, Liu X, Phillips D L, et al. *ACS Catal.*, **2016**, **6**:248-257
- [17] Gao H, Ke Z, Deyonker N J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**:2904-2915
- [18] LIU Chang-Lin(刘长林), YU Si-Wang(余四旺), XUN Hui-Bi(徐辉碧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2000**, **3**:374-384
- [19] Zhang X, Gao H, Xu H Y, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2013**, **368**: 53-60
- [20] Feng G, Mareque J C, Torres R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:13470-13471
- [21] Fan Y, Gao Y Q. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**:905-913
- [22] Morrow J R, Amyes T L, Richard J P. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, **41**:539-548
- [23] Livieri M, Mancin F, Saielli G, et al. *Chem.-Eur. J.*, **2007**, **13**:2246-2256
- [24] Zhang X P, Zhu Y J, Gao H, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**, **53**: 11903-11912
- [25] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**:5648-5652
- [26] HE Jing(何婧), XU Zhi-Guang(徐志广), ZENG Yun-Xiu(曾允秀), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2012**, **28**:1658-1664
- [27] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 09, Revision A.02*; Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2009**.