

[Article]

[www.whxb.pku.edu.cn](http://www.whxb.pku.edu.cn)

## 固体 CD 光谱研究及其应用于手性席夫碱 M(II)配合物

章 慧<sup>1,2\*</sup> 陈渊川<sup>1</sup> 王 芳<sup>1</sup> 邱晓明<sup>1</sup> 李 丽<sup>1</sup> 陈坚固<sup>1</sup><sup>1</sup>厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005; <sup>2</sup>南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093

**摘要** 结合课题组近期的相关研究, 对固体 CD 光谱在手性配合物研究中的应用, 特别是手性样品固体 CD 光谱的测试方法进行了概述, 通过对四对手性席夫碱 M(II) (M = Ni、Cu)配合物的固体和溶液 CD 光谱进行比较研究, 发现配合物的手性构型在固液相中保持一致, 但其固液 CD 光谱之间存在不同程度的差异, 可能是由于相应配合物在固体和溶液相中的四面体扭曲或构象的微妙不同所致。

**关键词:** 固体圆二色(CD)光谱, 测试方法, 手性, 席夫碱 M(II)配合物

中图分类号: O641.4

## Study on Solid-State Circular Dichroism Spectroscopy and Its Application to Chiral M(II) Schiff Base Complexes

ZHANG, Hui<sup>1,2\*</sup> CHEN, Yuan-Chuan<sup>1</sup> WANG, Fang<sup>1</sup> QIU, Xiao-Ming<sup>1</sup> LI, Li<sup>1</sup> CHEN, Jian-Gu<sup>1</sup><sup>1</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China;<sup>2</sup>State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, P. R. China)

**Abstract** An account on the application of solid-state CD on chiral metal complexes is briefly reviewed. Special focus is on the methods to record solid-state CD spectra of chiral solid sample, and then we switch to the comparison between solid-state and solution CD spectra of four pairs of chiral M(II) (M = Ni, Cu) Schiff base complexes. The solid-state CD spectra reveal that the chiral complexes maintain the same handedness found in solution states. But it is notable that there are some differences between the solid-state and solution CD spectra for the selective chiral complexes, which may be ascribed to some subtle tetrahedral distortion or conformational distinctions of the complexes between the two states.

**Keywords:** Solid-state circular dichroism(CD) spectroscopy, Method of measurement, Chirality, M(II) Schiff base complex

近年来在液晶、非线性光学材料、波导材料、磁性材料、导电高分子等功能材料领域, 手性固体材料的重要性正日益凸显, 由此给 CD 光谱研究提出了一些崭新课题。例如, 实验表明磁手性各向异性(magnetochiral anisotropy, MChA)可能在生命的同手性起源(homochirality of life)中扮演着某种角色<sup>[1-2]</sup>, 而且 MChA 效应有可能在手性固体磁性材料中发

现<sup>[3-4]</sup>; 对于在功能材料领域中显示出潜在应用前景的手性配位聚合物<sup>[5]</sup>, 需将单晶X射线衍射解析和固体CD光谱测定结合对其进行结构和性质表征。

虽然固体 CD 光谱研究始于 20 世纪 50 年代, 测定方法有单晶法<sup>[6-7]</sup>、KBr(或 KCl、CsI)压片法<sup>[8-11]</sup>或石蜡油糊法<sup>[12]</sup>、固态漫反射(积分球)法<sup>[13-14]</sup>等, 但迄今大量的 CD 光谱测定还是溶液法。与溶液 CD 光谱

Received: December 7, 2005; Revised: January 18, 2006. \* Correspondent, E-mail: [huizhang@jingxian.xmu.edu.cn](mailto:huizhang@jingxian.xmu.edu.cn); Tel: 0592-2183910.

国家自然科学基金(20171037), 南京大学配位化学国家重点实验室基金和厦门大学科技创新项目(B类, 2003XDYY39)资助

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

比较, 固体 CD 光谱对于某些难溶手性配位聚合物、手性 L-B 膜、手性包结配合物, 可能发生固体光化学对映选择性反应的有机化合物或具有动力学活性 (lability) 且只能以手性晶体形式存在 (某些手性构象可在固态下被“冻结”) 的手性化合物的表征, 提供了除单晶 X 射线衍射晶体结构分析方法之外的另一重要研究手段<sup>[4, 15-16]</sup>. 迄今虽已积累了大量的手性化合物晶体结构数据, 然而, 将晶体结构分析确定的绝对构型与溶液 CD 光谱关联的研究还不很多<sup>[15, 17]</sup>, 与固体 CD 光谱关联的研究则更少, 因此, 对一个手性化合物最好能同时测定和比较其固体和溶液 CD 光谱 (以下简称固液 CD 光谱)<sup>[16]</sup>. 但在实际应用中, 具备固体 (包括单晶和粉末样品) 和溶液 CD 都能被测定条件的手性化合物并不多见.

早期的固体 CD 光谱研究主要围绕经典的惰性手性 Co(III) 配合物展开<sup>[6-8, 12]</sup>, 因为相对于手性有机化合物, 这些 Co(III) 配合物手性构型稳定, 便于同时比较其固液 CD 光谱, 甚至可以获得合适的大单晶以分析其晶体 CD 光谱, 例如对  $\Delta$ -[Co(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>·NaCl·6H<sub>2</sub>O 的单晶 CD 光谱的测定和电子跃迁分析及其与溶液 CD 光谱的比较<sup>[6]</sup>, 已经成为有关论著中的经典范例<sup>[7, 15, 17]</sup>. 近十年来, 随着对手性化合物和手性识别现象的深入研究, 固体 CD 光谱测试方法日臻成熟和多样化<sup>[15-16, 18-23]</sup>, 研究的对象逐渐扩展至在溶液中易快速发生外消旋化的手性有机化合物<sup>[21]</sup>, 通过自发结晶拆分<sup>[22, 24]</sup>或绝对不对称合成<sup>[23]</sup>获得的手性金属配合物等, 为揭示奇妙的手性对称性破缺现象提供了强有力的表征手段.

虽然前对手性席夫碱配合物进行了较为深入的溶液 CD 光谱研究<sup>[25-27]</sup>, 但同时对其固液 CD 光谱进行比较研究的报道还比较少<sup>[9, 28]</sup>. 为了进一步推广和应用固体 CD 光谱测试方法, 并以之探讨固态中四配位手性席夫碱金属配合物的构型, 本文对目前已有的几种固体 CD 光谱测试方法进行了归纳介绍, 同时对自行合成的一系列四配位手性席夫碱 M(II) 配合物的固液 CD 光谱进行了比较研究, 初步获得了一些令人感兴趣的实验结果.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂、手性配合物样品与仪器

KCl (AR 或 GR, 上海化学试剂公司), 使用前于 100 °C 真空干燥 5 h 后, 在保持真空度下自然冷却至室温. 脱氢乙酸 (DHA, Acros)、邻羟基萘甲醛 (HNAL,

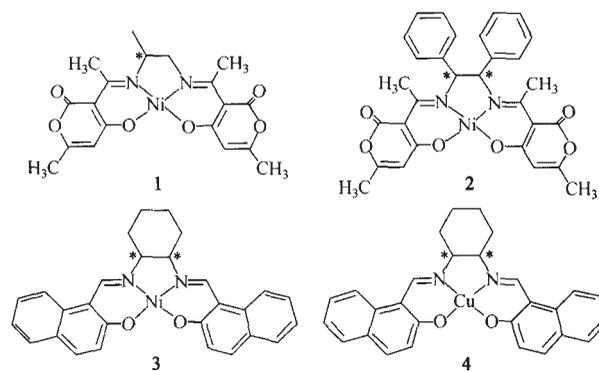


图 1 手性席夫碱 M(II) (M=Ni, Cu) 配合物的分子结构

Fig.1 Molecular Structures of the chiral M(II)

(M=Ni, Cu) Schiff base complexes

1a=(R)-pn-(DHA)<sub>2</sub>Ni(II), 1b=(S)-pn-(DHA)<sub>2</sub>Ni(II);

2a=(R, R)-dpem-(DHA)<sub>2</sub>Ni(II), 2b=(S, S)-dpem-(DHA)<sub>2</sub>Ni(II);

3a=(R, R)-chxn-(HNAL)<sub>2</sub>Ni(II), 3b=(S, S)-chxn-(HNAL)<sub>2</sub>Ni(II);

4a=(R, R)-chxn-(HNAL)<sub>2</sub>Cu(II), 4b=(S, S)-chxn-(HNAL)<sub>2</sub>Cu(II)

Aldrich)、1, 2-丙二胺 (pn, 上海化学试剂公司)、(R, R)-(+)-1, 2-二苯基乙二胺和 (S, S)-(-)-1, 2-二苯基乙二胺 (dpem, 成都丽凯手性技术有限公司)、环己二胺 (chxn, Acros)、L-(+)-酒石酸 (AR, 上海化学试剂公司)、D-(-)-酒石酸 (Acros). 手性 1, 2-pn 和 trans-chxn 的酒石酸盐按文献方法拆分制备<sup>[29-30]</sup>.

手性席夫碱金属配合物 (图 1) 按文献方法<sup>[31]</sup>合成, 并进行了 UV-Vis、IR、溶液 CD 光谱, HPLC、EA、电导率测定等表征 (详细合成步骤和表征结果将另文报道).

日本 JASCO 公司 J-810 型圆二色分光偏振仪, 红外光谱仪压片装置, 自制固体及薄膜 CD 光谱的旋转测定装置.

### 1.2 固体 CD 光谱测试

本文在前人研究的基础上, 总结出可在现有商品化 CD 光谱仪上进行测试的, 适用于难溶手性样品, 只能在固态下保持其手性特征的样品或其它具有特殊要求的手性样品的固体 CD 光谱的几种测试方法.

#### 1.2.1 固体样品准备

根据固体样品的不同性质, 可选择以下方法之一或同时运用多种方法进行比较测定.

(1) 样品经充分研磨后与惰性介质 (KBr, KCl 或 CsI) 按一定比例研磨混合均匀后压制成透明圆形片膜<sup>[10, 16-17, 20, 23]</sup>, 其比例依样品性质而定; 在本文中, 手性席夫碱配合物固体样品片膜的浓度分别为, 1: 2.0 mg/98.0 mg KCl; 2: 1.0 mg/300.0 mg KCl; 3: 2.0 mg/

498.0 mg KCl; 4: 2.0 mg/498.0 mg KCl. 研究中发现<sup>[10]</sup>, 用 KCl 介质压片, 截止波长可测至 238 nm, 适用于某些有机化合物和含有机配体的配合物.

(2) 样品经充分研磨后与适量石蜡油混合研磨成糊状, 夹在两片石英片( $\phi 25 \text{ nm} \times 1.5 \text{ mm}$ )之间成为均匀薄层.

(3) 将样品溶液滴加在石英片上使溶剂挥发成固体薄膜, 与另一石英片相夹后待测试.

(4) 将大单晶按光学要求切割、抛光处理, 得到尺寸合适的透明、规则的晶体.

### 1.2.2 测试方法

根据固体样品准备方法的不同, 可以选择以下方法.

(1) 将压片法所得样品透明圆片放入特殊的样品槽中, 固定后置于光路中测试.

(2) 将石蜡油研磨法或薄膜法所得石英夹片用 CD 光谱仪自带的样品槽支架固定后置于光路中测试.

(3) 将大单晶样品置于合适的方形石英比色槽中, 置于光路中测试, 或根据样品的特殊形状设计固定样品的支架.

### 1.2.3 固体 CD 光谱测试参数

扫描范围: 850 ~190 nm, 扫描速率: 200 ~500  $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 狭缝宽度: 2 ~3 nm, 测试温度: 室温.

## 2 结果与讨论

### 2.1 获得理想的固体 CD 光谱的条件和测试的影响因素

按 1.2 节提供的方法进行固体 CD 光谱测试时, 必须注意以下细节才能够获得理想的谱图.

(1) 当用压片法或石蜡油研磨法进行固体粉末样品测试时, 要尽可能地研磨获得细小均匀的样品颗粒. 采用石蜡油糊方法时, 要注意某些憎水有机化合物可能溶于石蜡油中, 这时所得 CD 光谱在某种意义上应视为溶液 CD 光谱. 采用压片法测试固体 CD 时, 在保证手性样品浓度达到 CD 谱仪检测要求的同时, 片越薄越透明越好(但切忌破损). 在某些情况下, 压片法不适用于手性抗衡阴离子存在下的固体诱导 CD 光谱的测定<sup>[12]</sup>.

(2) 测试单晶样品时, 采用光学方法严格使晶体光轴与光束通过的方向平行, 晶体的大小必须能罩住光斑. 单晶 CD 测试只适用于立方晶系(各向同性)和单轴晶体(四方、三方、六方晶系等, 各向异性), 不

适用于双轴晶体(单斜、三斜、正交晶系等, 各向异性), 对晶体的质量和取向有严格的要求, 否则将引起严重的双折射问题. 属于  $D_3$  对称性的三(双齿)配体螯合物通常以单轴晶系结晶, 因此可用于单晶 CD 研究. 可采用固体粉末样品的测试则适用于所有晶系.

(3) 通常在 CD 光谱测试中, 所观测到的椭圆度  $\theta_{\text{obs}}$  主要由以下三项组成<sup>[19, 32]</sup>:

$$\theta_{\text{obs}} = \theta_{\text{CD}} + \theta_{\text{LD}} + \theta_{\text{BR}}$$

其中, 第一项  $\theta_{\text{CD}}$  为真实的 CD 信号, 与样品所放置的角度无关; 后二项分别为样品的线二色性和双折射对  $\theta_{\text{obs}}$  的贡献, 与固体样品片膜(或石英夹片)所放置的角度(图 2)有关; 对于某些各向异性的固体样品,  $\theta_{\text{LD}}$  和  $\theta_{\text{BR}}$  项甚至可以大大超过  $\theta_{\text{CD}}$  项对  $\theta_{\text{obs}}$  的贡献.  $\theta_{\text{LD}}$  与入射偏振光的偏振平面和样品主轴的夹角  $\alpha$ (见图 2a)成余弦关系, 而  $\alpha$  与样品片膜的旋转角度  $\gamma$ (见图 2a)的关系为  $\alpha = \gamma + C$ (常数);  $\theta_{\text{BR}}$  则主要与样品片膜平面和偏振光入射方向的夹角  $\beta$ (见图 2b)有关. 因此实际测试时应将固体样品放在与光路严格垂直的位置(图 2b,  $\beta = 90^\circ$ ), 并适当地旋转样品(图 2a,  $\gamma = 0 \sim 360^\circ$ ), 以避免获得虚假的、不需要的 CD 信号. 在可能的情况下, 我们建议可采用具有完全相反手性的样品来验证欲测手性样品的固体 CD 光谱的真实性.

(4) 在仪器处于良好的工作状态下, 要获得尽可能

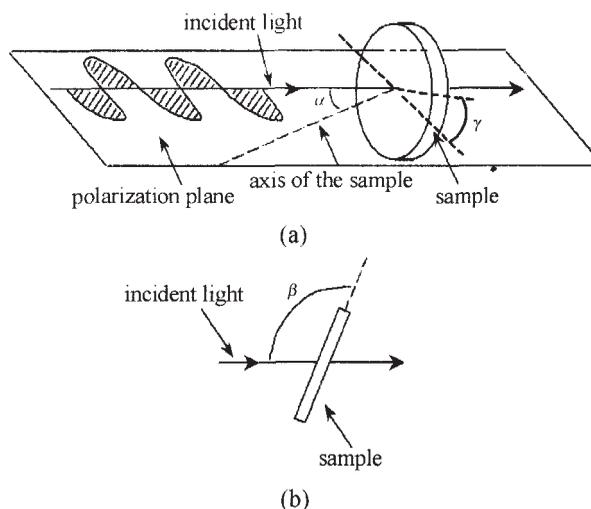


图 2 与角度有关的 CD 光谱测定中样品片膜放置示意图

Fig.2 Illustration of the fixed sample disk in angle-dependent CD measurement

(a) turning the disk about the optical axis (arrow) by  $\gamma$ ;

(b) tilting the disk by  $\beta$  in respect to the light path (arrow)

能准确的测试结果, 还需选择最合适的测试参数, 这些参数包括: 狭缝宽度、响应时间、扫描速度、波长范围等. 例如, 对于固体 CD 光谱测试, 狭缝宽度通常选择为 2~3 nm. 以上测试参数的选择需根据样品性质的不同通过测试实验来进一步确定.

(5) 对同一个手性固体样品可采取测量多次, 取平均值的方法来进行测定, 以消除偶然出现的不确定因素.

(6) 手性浓溶液样品(例如溶致胆甾液晶相)CD 光谱的测试方法与固体样品石英夹片法的测试方法类似, 已在另文中报道<sup>[32]</sup>.

## 2.2 手性席夫碱 M(II)配合物的固体 CD 光谱

### 2.2.1 手性席夫碱 M(II)配合物的固液 CD 光谱图

将合成的手性席夫碱 M(II)配合物用 KCl 压片法测定其固体 CD 光谱, 并与相应的溶液 CD 光谱进行比较, 如图 3-6 所示. 测定溶液 CD 时使用的溶剂根据手性席夫碱配合物的溶解性质不同分别为甲醇或三氯甲烷, 各个手性配合物固体样品的浓度见 1.2.1 节.

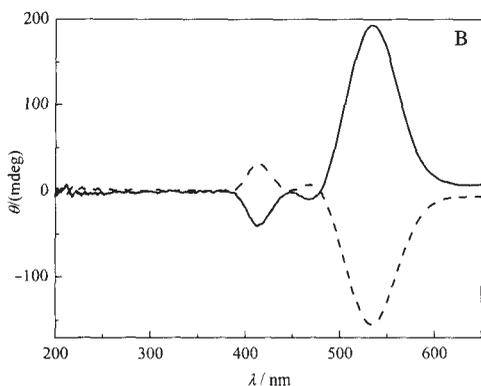
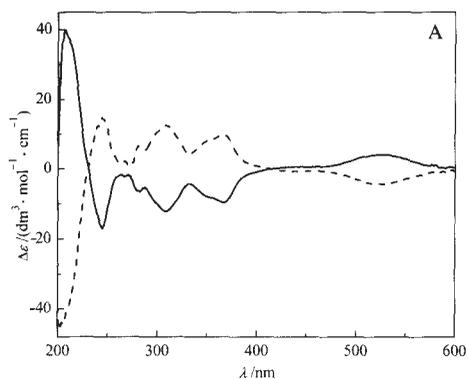


图 3 配合物 1a 和 1b 的溶液 CD(A)和固体 CD(B)光谱图  
Fig.3 CD spectra of 1a and 1b in CH<sub>3</sub>OH solution (A)  
and on KCl pellets(B)  
1a: dashed line, 1b: solid line

### 2.2.2 手性席夫碱 M(II)配合物的固液 CD 光谱比较和讨论

Gillard 等<sup>[11]</sup>认为, 若同一种手性化合物的固液 CD 光谱不同, 可能有以下两种原因: 其一, 溶液中的占优势手性物种不同于固体中的占优势手性物种; 其二, 在固态中可能存在某种特殊的(邻近)分子间相互作用.

由图 3-6 可见, 本文合成的手性席夫碱 M(II)配合物的固体 CD 光谱中的大部分特征峰都与其溶液 CD 光谱的特征峰位置相近, 每一对对映异构体的固体 CD 光谱曲线也基本成镜像对称. 对于手性席夫碱 Ni(II)配合物, d-d 跃迁引起的第一个 Cotton 效应(简称 CE)出现在 520~550 nm 附近; Cu(II)配合物的 d-d 跃迁引起的第一个 CE 则出现在约 650 nm 处(图6). 这些在可见区所呈现的弱 CE 表明: 由于中心金属的配位环境由平面正方形向四面体扭曲变形使得中心金属具有手性, 其 d-d 发色团产生了 CD 吸收, 但也不排除手性配体取代基上的手性碳原子对中心金属的 d-d 发色团产生了手性微扰作用, 从而可能产生诱导 CD 或邻位效应<sup>[17]</sup>.

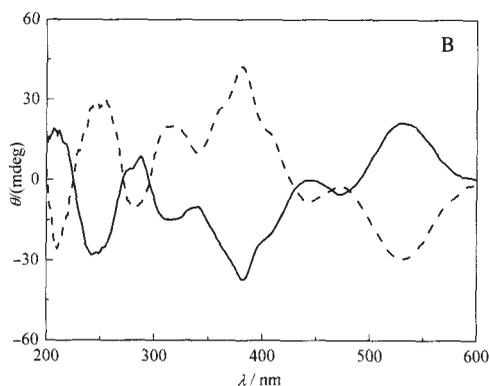
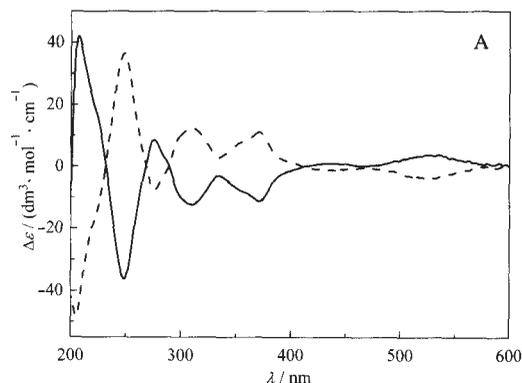


图 4 配合物 2a 和 2b 的溶液 CD(A)和固体 CD(B)光谱图  
Fig.4 CD spectra of 2a and 2b in CH<sub>3</sub>OH solution (A)  
and on KCl pellets (B)  
2a: dashed line, 2b: solid line

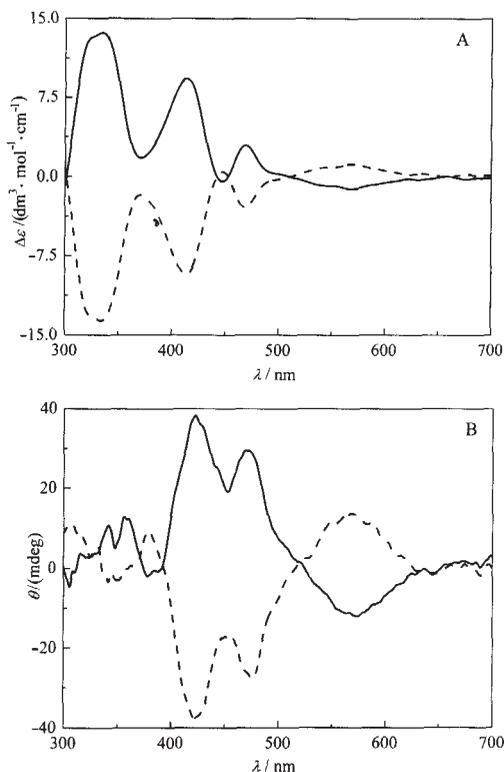


图5 配合物 3a 和 3b 的溶液 CD(A)和固体 CD(B)光谱图  
Fig.5 CD spectra of 3a and 3b in  $\text{CHCl}_3$  solution (A)  
and on KCl pellets(B)  
3a: dashed line, 3b: solid line

值得注意的是,与相应的溶液 CD 光谱作定性比较,手性席夫碱配合物的固体 CD 光谱位于可见区的 d-d 跃迁产生的 CE 均比溶液 CD 中的要大得多.以图 3(A、B)的比较为例(虽然固体 CD 测定是半定量的,且难于直接比较固液 CD 吸收强度的大小),我们观察到,在溶液 CD 光谱中相对于紫外区与手性配体有关的较强跃迁吸收, d-d 跃迁所呈现的 CE 相当弱;而在固体 CD 中,与涉及配体的跃迁吸收峰相比, Ni(II)的 d-d 跃迁吸收峰符号保持不变(说明其手性构型保持),强度则相对增大.这可能是在溶液状态中手性配合物分子时刻处于各种不同构象的平衡中,其优势构象呈现的 CE 被部分抵消.而在分子作较密堆砌的固态中,看似平面四方形的配合物分子构型以某个方向朝四面体构型扭曲变形<sup>[26,31]</sup>,其扭曲方向得以保持并被“固定”,而缺乏对称中心的准四面体构型的 d-d 跃迁几率总是要大于前者<sup>[17]</sup>;因此在其固体 CD 光谱中呈现出被“放大”的与中心金属配位环境密切相关的 d-d 跃迁 CE 信号.饶有兴趣的是,由于配体自身的手性在紫外区所产生的较强的溶液 CD 吸收(其 CE 强度可能与溶液中螯环的优

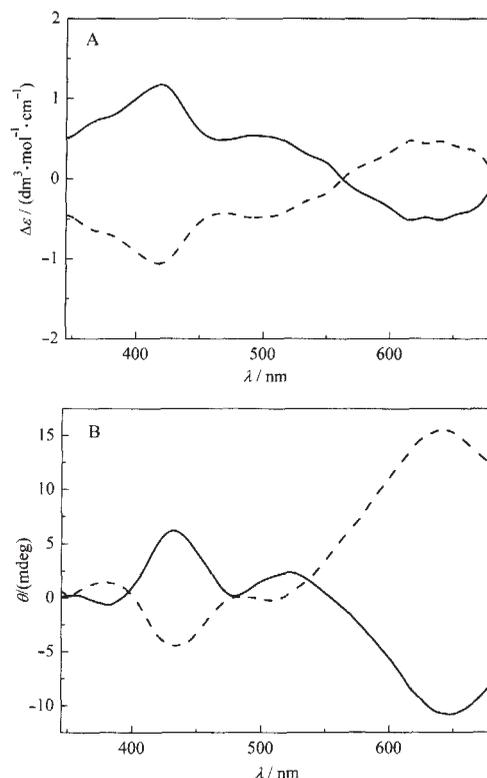


图6 配合物 4a 和 4b 的溶液 CD(A)和固体 CD(B)光谱图  
Fig.6 CD spectra of 4a and 4b in  $\text{CHCl}_3$  solution (A)  
and on KCl pellets (B)  
4a: dashed line, 4b: solid line

势构象有关<sup>[17]</sup>似乎在固体状态中被“抑制”住了,这在 R(S)-pn-(DHA)<sub>2</sub>-Ni(II)配合物的固液 CD 光谱(图 3A、3B)比较中表现得特别明显.在图 3B 和图 4B 的固体 CD 光谱定性比较中发现,采用不同的手性二胺合成的二胺-(DHA)<sub>2</sub>-Ni(II)配合物的 d-d 跃迁信号的强弱,与 Kureshy 等在其晶体结构分析中所测定的决定配合物构型扭曲程度的二面角的大小有着大致对应关系<sup>[39]</sup>,对于 pn-(DHA)<sub>2</sub>-Ni(II)型配合物,此二面角为 7.02°~8.21°;而对于 dpen-(DHA)<sub>2</sub>-Ni(II)型配合物,此二面角仅为 3.74°~4.66°.此外,由图 5、6 可见,虽然配合物 3 和 4 的差别仅在于中心金属不同,但它们的 CD 光谱却有显著不同,在 450~700 nm 区域的裂分主要为中心金属 Ni(II)和 Cu(II)不同形式的 d-d 跃迁所致,而在 350~450 nm 处可能由于 LMCT 产生的不同 CE,则可由所涉及的金属轨道不同来解释,但对这些跃迁的正确指认仍有待进一步探讨<sup>[17]</sup>.

Larsen 等<sup>[9]</sup>曾经发现在席夫碱配合物 [CuR-pn(acac)<sub>2</sub>] (Hacac = 乙酰丙酮)的固液 CD 光谱中,位于紫外区的激发态耦合的  $\pi-\pi^*$  跃迁都具有相同的

符号, 说明该配合物在甲醇溶液和 KBr 压片状态下的绝对构型相同, 而其绝对构型已经被单晶 X 射线结构分析所证明; 当比较相应跃迁的 CE 符号时, 却发现该区域溶液 CD 的 CE 符号要比固体 CD 来得强. 由于该作者曾经根据激发态理论计算出在溶液中该席夫碱配合物中两个乙酰丙酮基团平面的夹角约为  $40^\circ$ , 则上述现象被认为可能是在固体状态下该夹角较小 ( $\sim 10^\circ$ ; 晶体结构数据) 而引起较小的四面体扭曲变形而造成的. 这一现象与本文测定的四对手性席夫碱配合物在紫外区的固液 CD 光谱比较中所呈现的大致趋势正好相反.

本文的实验结果表明: 溶液中测得的 CD 光谱是在给定溶剂中手性分子呈现的所有构型或构象的平均行为, 并不一定代表固态环境中的情形. 因此在可能的条件下, 应对同一手性化合物的固液 CD 光谱同时做出测定, 并结合其晶体结构分析和采用理论计算, 才能对其存在的一些特殊的手性构型或构象做出正确分析, 并应用于关联手性化合物的绝对构型.

#### References

- 1 Barron, L. D. *Nature*, 2000, 405(6789): 895
- 2 Rikken, G. L. J.; Raupach, E. *Nature*, 1997, 390(6659): 493
- 3 Rikken, G. L. J.; Raupach, E. *Nature*, 2000, 405(6789): 932
- 4 Minguet, M.; Luneau, D.; Paulsen, C.; Lhotel, E.; Gorski, A.; Waluk, J.; Amabilino, D. B.; Veciana, J. *Polyhedron*, 2003, 22(14-17): 2349
- 5 Janiak, C. *Dalton Trans.*, 2003, (14): 2781
- 6 McCaffery, A. J.; Mason, S. F. *Mol. Phys.*, 1963, 6(4): 359
- 7 Mason, S. F. *Molecular optical activity and the chiral discriminations*. Cambridge: Cambridge University Press, 1982: Chapter 7
- 8 Bosnich, B.; Harrowfield, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94(10): 3425
- 9 Larsen, E.; Larsen, S.; Røen S.; Watson, K. *J. Acta Chim. Scand. A*, 1976, 30(2): 125
- 10 Gillard, R. D.; Shepherd, D. J.; Tarr, D. A. *J. Chem. Soc. Dalton*, 1976, (7): 594
- 11 Gillard, R. D.; Laurie, S. H. *J. Chem. Soc. (A)*, 1970: 59
- 12 Taniguchi, Y.; Shimura, Y. *Chem. Lett.*, 1979, (9): 1091
- 13 Castiglioni, E.; Albertini, P. *Chirality*, 2000, 12(4): 291
- 14 Bilotti, I.; Biscarini, P.; Castiglioni, E.; Ferranti, F.; Kuroda, R. *Chirality*, 2002, 14(9): 750
- 15 Berova, N.; Nakanishi, K.; Woody, R. W. *Circular dichroism*. 2nd Ed. John Wiley & Sons, Inc., 2000: Chapters 1 & 6
- 16 Kuroda, R.; Honma, T. *Chirality*, 2000, 12(4): 269
- 17 Jin, D. M.; Zhu, W. X. *Research methods for coordination chemistry*. Beijing: Science Press, 1996: Chapter 7 [金斗满, 朱文祥. 配位化学研究方法. 北京: 科学出版社, 1996: 第 7 章]
- 18 Benedetti, M.; Biscarini, P.; Brillante, A. *Physica B*, 1999, 265(1-4): 203
- 19 Spitz, C.; Dähne, S.; Quart, A.; Abraham, H. W. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(36): 8664
- 20 Minguet, M.; Amabilino, D. B.; Wurst, K.; Veciana, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, (5): 670
- 21 Azumaya, I.; Okamoto, I.; Nakayama, S.; Tanatani, A.; Yamaguchi K.; Shudo, K.; Kagechika, H. *Tetrahedron*, 1999, 55(37): 11237
- 22 Nagasato, S.; Katsuki, I.; Motoda, Y.; Sunatsuki, Y.; Matsumoto, N.; Kojima, M. *Inorg. Chem.*, 2001, 40(11): 2534
- 23 Lennartson, A.; Vestergren, M.; Håkanson, M. *Chem. Eur. J.*, 2005, (11): 1757
- 24 Perez-Garcia, L.; Amabilino, D. B. *Chem. Soc. Rev.*, 2002, 31(6): 342
- 25 Pasini, A.; Gullotti, M.; Ugo, R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, (4): 346
- 26 Szlyk, E.; Wojtczak, A.; Larsen, E. *Inorg. Chim. Acta*, 1999, 293(2): 239
- 27 Hu, G. H.; Ruan, W. J.; Zhang, Y. L.; Han, H.; Zhu, Z. A. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2003, 19(4): 320 [胡国航, 阮文娟, 张玉玲, 韩华, 朱志昂. 物理化学学报 (Wuli Huaxue Xuebao), 2003, 19(4): 320]
- 28 Amendola, V.; Fabbri, L.; Mangano, C.; Pallavicini, P.; Roboli, E.; Zema, M. *Inorg. Chem.*, 2000, 39(25): 5803
- 29 Zhang, H.; Li, L.; Chen, G.; Wang, F.; Fang, X. M.; Chen, J. G. *University Chemistry*, 2005, 20(2): 39 [章慧, 李丽, 陈贵, 王芳, 方雪明, 陈坚固. 大学化学 (Daxue Huaxue), 2005, 20(2): 39]
- 30 Larrow, J. F.; Jacobsen, E. N.; Gao, Y.; Hong, Y. P.; Nie, X. Y.; Zepp, C. M. *J. Org. Chem.*, 1994, 59(7): 1939
- 31 Li, L. *Master Dissertation*. Xiamen: Xiamen University, 2005 [李丽. 硕士学位论文. 厦门: 厦门大学, 2005]
- 32 Zhao, Y. Q.; Dong, Y. M.; Mao, W.; Bi, D. X.; Yang, L. L.; Zhang, H.; Fang, X. M. *Acta Polym. Sin.*, 2005, (10): 731 [赵雅青, 董炎明, 毛微, 毕丹霞, 杨柳林, 章慧, 方雪明. 高分子学报 (Gaofenzi Xuebao), 2005, (10): 731]
- 33 Kureshy, R. I.; Khan, N. H.; Abdi, S. H. R.; Patel, S. T.; Iyer, P. P.; Suresh, E.; Dastidar, P. J. *Mol. Catal. A: Chemical*, 2000, 160(2): 217