

## 卟啉作为信号传递介质的紫外可见光谱研究

赵小菁\* 刘 佳 权美娜 金黎明 范圣第

(大连民族学院生物工程研究中心, 国家民委-教育部重点实验室, 大连 116605)

**摘要:** 合成了 6 种氨基酸水杨醛席夫碱(Sal-AA): Sal-Gly(甘氨酸)、Sal-Phe(苯丙氨酸)、Sal-Arg(精氨酸)、Sal-Tyr(酪氨酸)、Sal-Met(甲硫氨酸)、Sal-Glu(谷氨酸)及其金属铜配合物。并分别在 2 种不同介质(三氯甲烷和甲醇)中, 与四苯基卟啉 TPP 进行反应, 研究了其紫外可见光谱性质, 讨论了卟啉作为人工信号转导体系的传递介质, 与氨基酸水杨醛席夫碱铜配合物的反应中, 实现信号分子铜离子进一步传递的可能性以及溶剂对该信号传递的影响。结果表明, 在三氯甲烷为溶剂时, 除了 Sal-Met 的铜配合物之外, 其余均能被 TPP 夺取而形成 Metal TPP。而在以甲醇为溶剂时, 只有 Sal-Gly 的铜配合物能被 TPP 所夺取。

**关键词:** 氨基酸水杨醛席夫碱; 卟啉; 信号传递介质; 紫外可见光谱

中图分类号: O614.111; O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)11-1917-07

## UV-Vis Spectra of the Porphyrin as Signal Transfer Medium

ZHAO Xiao-Jing\* LIU Jia QUAN Mei-Na JIN Li-Ming FAN Sheng-Di

(Key Laboratory of the State Ethnic Affairs Commission-Ministry of Education, Department of Biochemical Engineering, Dalian Nationalities University, China, Dalian, Liaoning 116605)

**Abstract:** Six amino acid-salicylaldehyde schiff bases(Sal-AA): Sal-Gly, Sal-Phe, Sal-Arg, Sal-Tyr, Sal-Met, Sal-Glu and their copper compounds were synthesized. The tetraphenylporphyrin (TPP) then reacted with the Cu(Sale-AA) in two different solutions (chloroform and methanol), and the UV-Vis spectra of the system were then investigated. The possibility of porphyrin used as a transfer medium of the signal transduction system in this reacting system with the amino acid-salicylaldehyde schiff base copper complexes were discussed for the next transfer of the signal molecule  $\text{Cu}^{2+}$  ion and the solvent influence on this system was also studied. The results show that the metal ion in the copper complexes could be despoiled by TPP forming the metal TPP except Cu (Sal-Met) in chloroform, while in methanol, only the ion in the Cu (Sal-Gly) could be despoiled by TPP. These may depend on the polarity of two solvents and the interaction between the compounds.

**Key words:** amino acid-salicylaldehyde schiff base; porphyrin; signal transfer medium; UV-Vis spectroscopy

细胞信号转导的一般过程可简单概括为: 信号接收、传递、转换、放大和输出(细胞反应)等阶段<sup>[1]</sup>。目前仿生信号转导分子器件的信号接收和转换以细胞离子通道型转导通路<sup>[2,3]</sup>为模型进行的研究较多, 已在再现生物传感器功能(例如对 DNA 的检测)等方面取得较大进展, 同时对阐明细胞信号转导机

理也提供了重要参考依据<sup>[4]</sup>。G 蛋白耦合型和具有酶活性受体型仿生信号转导体系的研究也已进步, 在功能和应用方面还没有突破性进展, 但在模型的构建方面已经有了一些成功的报导<sup>[5]</sup>。

一种在作为细胞膜模型的人工双层膜囊泡上使用能稳定插入囊泡双层膜中的合成固醇类化合

收稿日期: 2007-07-09。收修改稿日期: 2007-09-18。

国家自然科学基金资助项目(No.20472013), 辽宁省教育厅青年基金资助项目(No.05L060), 大连民族学院博士科研启动基金资助项目(No.20056105)。

\*通讯联系人。E-mail: chemiely@dlnu.edu.cn

第一作者: 赵小菁, 女, 30 岁, 讲师; 研究方向: 仿生化学及酶工程。

物为受体,以邻羟基萘醛为信号分子的仿 G 蛋白耦合型信号转导超分子体系已经被构建<sup>[6]</sup>。本研究试图在该体系中加入与金属结合能力强的卟啉化合物,作为信号转导体系中信号传递的中间介质,以期实现人工细胞信号转导体系中的信号传递性,如图 1 所示。关于氨基酸水杨醛席夫碱及其配合物的研究<sup>[7]</sup>较多,因为这类席夫碱在生物体系中具有非常重要的作用<sup>[8]</sup>。可作为研究维生素 B<sub>6</sub> 酶反应的优良模型,并具有催化氨基转移和外消旋作用,得到了许多化学家的注意。近年来,它们的抗菌、抗癌活性又引起了人们的极大兴趣。为此,本课题组曾选取 3 种氨基酸水杨醛席夫碱(Sal-Gly、Sal-Phe、Sal-Asp)模拟体系中的脂质信号激活因子磷酸吡哆醛,4 种金属离子 Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>模拟体系中的媒介物信号分子。当金属离子与氨基酸水杨醛席夫碱结

合后形成金属配合物(M(Sal-AA)),加入四苯基卟啉(TPP),此时与卟啉结合能力强的金属离子将从席夫碱上被夺下,进入卟啉环中,从而实现了信号分子的进一步传递。结果表明,4 种金属离子能够作为进一步传递的信号分子有 Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>,而 Fe<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>则无法在温和的常温常压反应条件下,实现信号的传递<sup>[9]</sup>。本工作继续合成包括 Sal-Gly 和 Sal-Phe 在内的 6 种 Sal-AA 及其 Cu(Sal-AA),研究了其铜配合物与 TPP 在 2 种不同介质(三氯甲烷和甲醇)中作用的紫外可见光谱。结果显示,在三氯甲烷为溶剂时,除了 Sal-Met 的铜配合物之外,其余均能被 TPP 夺取而形成 Metal TPP。而在以甲醇为溶剂时,只有 Sal-Gly 和 Sal-Phe 的铜配合物能被 TPP 所夺取。这可能是由于卟啉、席夫碱的结构以及其与溶剂之间的相互作用共同决定的。

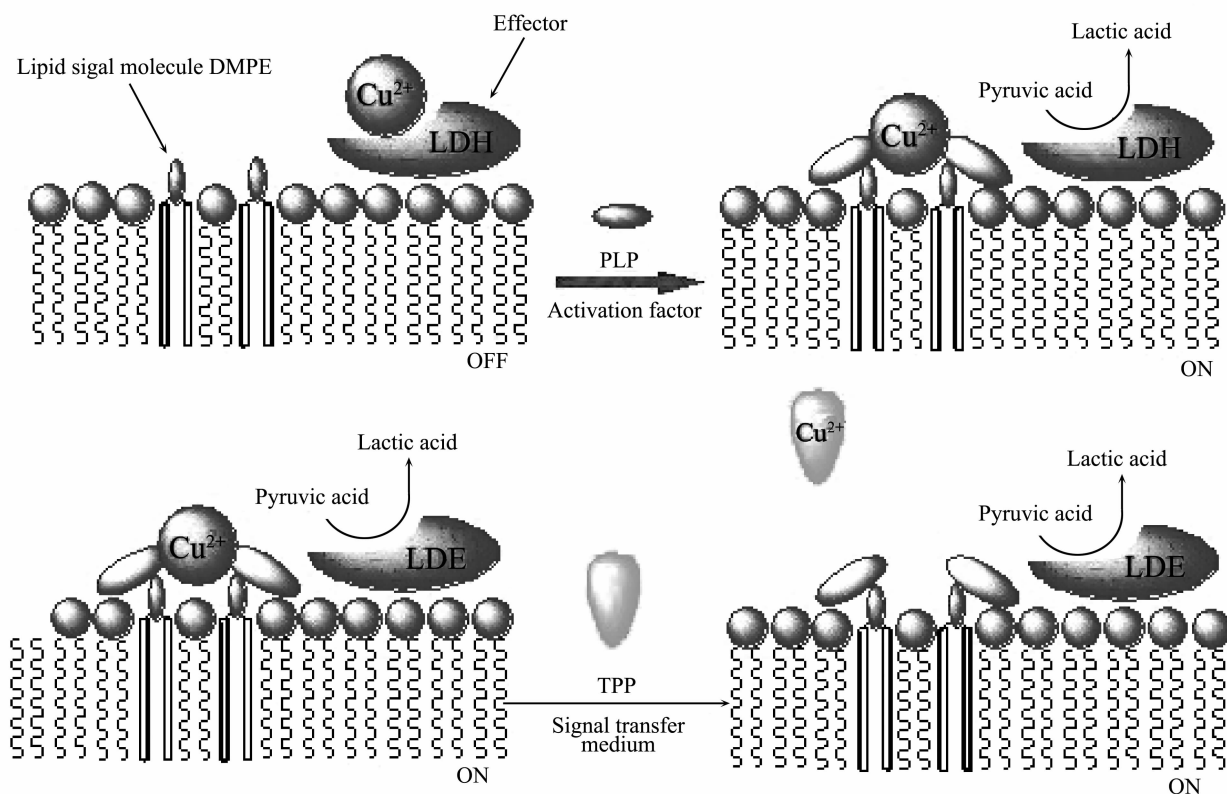


图 1 人工信号转导体系示意图

Fig.1 Schematic representation of the synthetic signal transduction system

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Shimadzu UV2450 紫外-可见分光光度计; 各类氨基酸均为生化试剂, 购自国药化学试剂有限公司; 溶剂三氯甲烷经 NaHCO<sub>3</sub> 和 CaCl<sub>2</sub> 干燥处理, 重

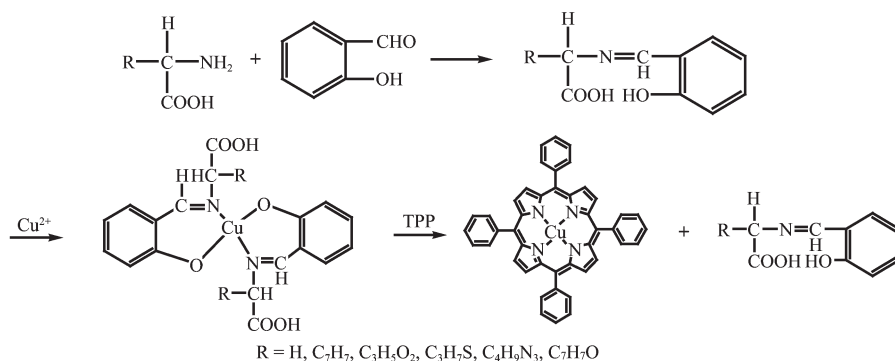
蒸后使用; 其他试剂均为分析纯试剂, 使用同时未经进一步纯化。

### 1.2 氨基酸水杨醛席夫碱(Sal-AA)及其铜配合物(Cu(Sal-AA))的合成<sup>[10]</sup>以及其与四苯基卟啉 TPP 反应(Cu(Sal-AA)-TPP)

向 100 mL 三口烧瓶中加入 10 mmol 氨基酸和

10 mmol (0.56 g) KOH, 将其溶于 50 mL 无水乙醇中, 于 50 °C 水浴中, 磁力搅拌使其溶解。将溶有 10 mmol (1.22 g) 水杨醛的 50 mL 无水乙醇溶液缓慢滴加至混合液中, 55 °C 水浴, 搅拌 0.5 h。反应完毕后, 旋转蒸发浓缩。产物抽滤, 用乙醚洗涤, 无水乙醇重结晶, 真空干燥。将物质的量比为 1:1 的上述合成的配体和醋酸铜各溶于 50 mL 无水乙醇中, 然后将后

者滴加于前者中。55 °C 水浴, 磁力搅拌 1 h, 旋转蒸发, 得沉淀, 收集产物, 真空干燥。将物质的量比为 1:0.5 的四苯基卟啉 TPP 与氨基酸水杨醛席夫碱铜配合物分别溶解于 20 mL 的三氯甲烷或甲醇中, 常温常压下将前者滴加于后者, 搅拌 1h 后直接用于紫外检测。合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of the compounds

### 1.3 紫外可见光谱

以三氯甲烷或甲醇为溶剂作参比, 在 UV-Vis 2450 紫外-可见分光光度计上分别测定 200~700 nm 范围内 Sal-AA、Cu(Sal-AA)、Cu(Sal-AA)-TPP 的紫外可见光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 四苯基卟啉 TPP 和氨基酸系列席夫碱 Sal-AA 及其铜配合物 Cu(Sal-AA) 的紫外可见光谱

卟啉电子吸收光谱的形成机理可由 Gouterman 的四轨道模型<sup>[11]</sup>来解释。在基态的金属卟啉环  $\pi$  电子体系中, 最高的 2 个电子占有轨道是  $a_{1u}$  和  $a_{2u}$ , 最低空轨道是简并的  $e_g$  轨道, 由  $a_{1u} \rightarrow e_g$  和  $a_{2u} \rightarrow e_g$  跃迁所产生的 2 个激发态的跃迁本来几乎是简并的, 但是由于构型的相互作用使 2 个激发态分离了。代表较高能量的激发态跃迁是  $\gamma$ (Soret) 谱带, 而代表较低能量的激发态跃迁是  $\alpha, \beta$  谱带, 因此在可见光区域只有 2 个或者 1 个 Q 吸收带。无金属离子配位的卟啉环对称性降低,  $\alpha$  谱带分裂为  $Q_x(0 \rightarrow 0)$  和  $Q_y(0 \rightarrow 0)$ , 谱带分裂为  $Q_x(0 \rightarrow 1)$  和  $Q_y(0 \rightarrow 1)$ , 因此在可见光区域可观测到 4 个 Q 吸收带<sup>[12]</sup>。卟啉类化合物在可见光区的电子吸收本质是卟啉环大  $\pi$  键共轭体系的  $\pi-\pi^*$  跃迁所产生的。Cu<sup>2+</sup> 对卟啉 UV-Vis 的影响主要表现在 Soret 带的蓝移及 Q 带个数的减少<sup>[13]</sup>。由图 2a 可知, 在溶剂为三氯甲烷中

的时候, TPP 的 Soret 带在 418 nm 处, 当金属离子 Cu<sup>2+</sup> 进入卟啉环后, 发生蓝移至 415 nm 处。溶剂为甲醇的时候, TPP 的 Soret 带发生了同样的变化, 蓝移了 2 nm。而 TPP 的 Q 带均由 4 个变为 2 个。

典型的氨基酸水杨醛席夫碱及其铜配合物的紫外可见光谱如图 2 所示 (以精氨酸水杨醛席夫碱及其铜配合物为例), 表 1 所示为 6 种氨基酸水杨醛席夫碱及其铜配合物分别在三氯甲烷和甲醇中的紫外可见光谱数据。以甲醇为溶剂时, 在 200~700 nm 范围内, 席夫碱在 229、258、318、404 nm 左右处有吸收, 形成 4 个主要吸收峰 (E<sub>2</sub> 带、K 带、B 带、R 带)。E<sub>2</sub> 带是酚氧中的氧原子的  $p$  轨道的孤对电子与苯环大  $\pi$  键的  $p-\pi$  共轭的  $n-\pi^*$  吸收带。K 带是  $\pi_{(C=N)}$  与苯环大  $\pi$  键的  $\pi-\pi$  共轭的  $\pi-\pi^*$  吸收带。B 带是芳香族化合物的特征吸收带。R 带是 C=N 中的 N 原子  $p$  轨道的孤电子对与苯环大  $\pi$  键的  $p-\pi$  共轭的  $n-\pi^*$  吸收带, 跃迁几率小, 吸收强度弱<sup>[14,15]</sup>。席夫碱铜配合物的吸收峰位置相对于氨基酸水杨醛席夫碱而言均发生了蓝移, 分别在 225、242、268 及 370 nm 处。说明在氨基酸缩水杨醛与金属离子作用时, C=N 中的 N 原子和酚氧中的氧原子都参与了配位成键<sup>[16]</sup>。比较形成的配合物发现, 金属离子与不同氨基酸水杨醛席夫碱反应, 其配合物 R 带  $\lambda_{max}$  值不同, 这是由于各种氨基酸水杨醛席夫碱 R 基不同所致<sup>[17]</sup>。而在三氯甲烷为溶剂时, 席夫碱及其铜配合物除了在 220 nm 左右处的特征峰消失之外, 其余的

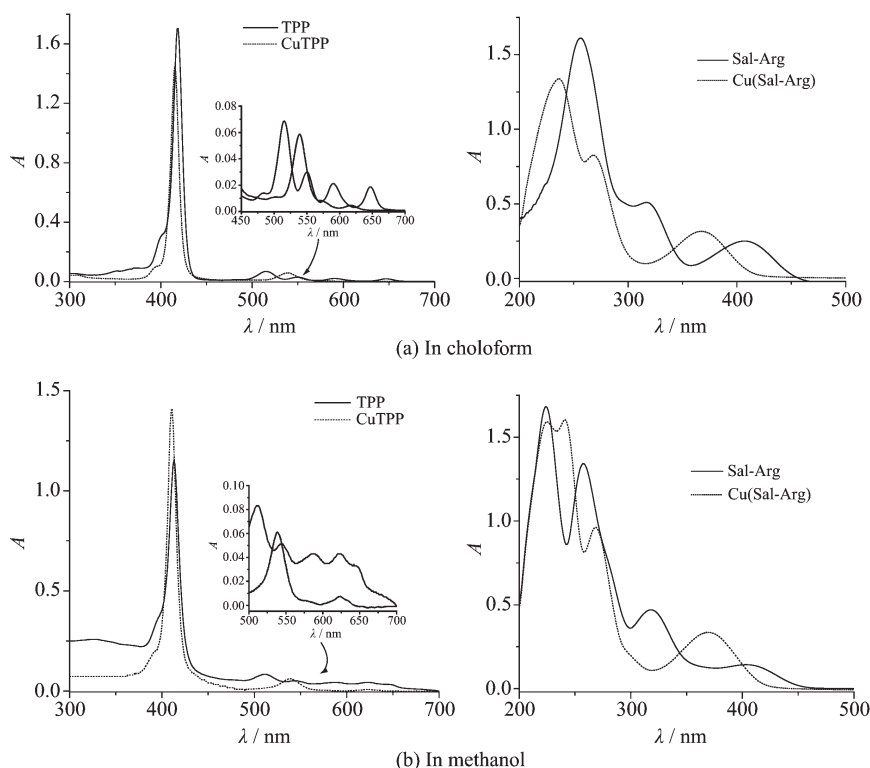


图 2 TPP 及 CuTPP(左)和精氨酸席夫碱及其铜配合物(右)的紫外可见图谱

Fig.2 UV-Vis spectra of TPP with CuTPP (left) and Sal-Arg with Cu(Sal-Arg) (right) in chloroform (a) and in methanol (b)

表 1 6 种氨基酸水杨醛席夫碱及其铜配合物的紫外可见光谱数据(溶剂为三氯甲烷/或甲醇)

Table 1 UV-Vis data of six amino acid-salicylaldehyde schiff bases and its copper compounds (in chloroform/or in methanol)

Compound	$\lambda_{\max} / \text{nm} (10^{-4}\epsilon / (\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}))$			
Sal-Gly	/221(9.85)	251(9.93)/254(8.64)	318(3.47)/319(2.84)	402(1.75)/403(1.29)
Cu(Sal-Gly)	/229(10.3)	238(9.94)/242(10.3)	268(5.90)/270(6.39)	369(2.50)/369(2.60)
Sal-Phe	/225(9.79)	258(9.31)/258(9.44)	317(3.46)/319(3.42)	404(1.18)/407(1.16)
Cu(Sal-Phe)	/220(9.85)	238(9.43)/238(8.88)	269(5.38)/269(5.06)	369(2.30)/369(2.17)
Sal-Glu	/220(9.74)	258(9.46)/257(7.05)	318(3.06)/318(2.50)	404(0.867)/403(0.725)
Cu(Sal-Glu)	/226(9.90)	238(10.0)/241(10.3)	269(5.94)/269(6.36)	369(2.20)/369(2.23)
Sal-Arg	/224(9.90)	256(9.48)/258(7.89)	317(3.00)/318(2.77)	407(1.48)/403(0.840)
Cu(Sal-Arg)	/225(9.83)	236(9.56)/241(9.90)	268(5.90)/268(5.94)	367(2.25)/369(2.07)
Sal-Tyr	/221(9.89)	257(9.53)/257(8.91)	317(3.50)/318(3.27)	404(0.817)/402(0.767)
Cu(Sal-Tyr)	/224(9.76)	236(9.92)/241(10.8)	268(6.33)/268(6.96)	367(2.35)/369(2.63)
Sal-Met	/219(9.70)	256(9.74)/257(6.26)	315(2.51)/317(2.19)	412(4.26)/402(0.799)
Cu(Sal-Met)	/226(9.89)	233(9.88)/242(10.1)	269(5.94)/269(6.19)	371(2.30)/370(2.40)

特征峰均与在甲醇中相似。这可能决定于两种溶剂的极性大小以及其与化合物之间的相互作用<sup>[18]</sup>。

## 2.2 不同介质中氨基酸席夫碱铜配合物与 TPP 反应的紫外可见光谱

### 2.2.1 三氯甲烷为介质

由图 3a 可知, 当在精氨酸水杨醛席夫碱的铜

配合物的三氯甲烷溶液中加入 TPP 之后, 化合物的紫外可见光谱出现了明显的变化。卟啉的 4 个 Q 带减少至 2 个, 并且与 TPP 相比, 其 Soret 带有发生了蓝移, 这些明显的谱带变化说明形成了金属卟啉配合物 CuTPP。而 Sal-Arg 铜配合物的特征峰也变为 1 个宽峰。这说明, 卟啉与  $\text{Cu}^{2+}$  在三氯甲烷中的结合



能力要强于席夫碱,从而将席夫碱铜配合物中的  $\text{Cu}^{2+}$  夺下,形成  $\text{CuTPP}$ 。这可能决定于卟啉的结构, TPP 是具有 18 个电子的共轭大环化合物,因此金属卟啉具有比较高的热稳定性,金属卟啉的稳定性与卟啉配体及中心离子的性质有关。在  $\text{CuTPP}$  中,卟啉环上 4 个取代苯基的  $\pi$  体系与大环的  $\pi$  体系共轭,使整个体系的能量降低,分子稳定。苯基是供电子基团,位于卟啉环第 3 配位壳层 5、10、15、20 位碳原子上, TPP 对中心离子的供电子能力非常强,卟啉环在形成金属卟啉后稳定性更高<sup>[19]</sup>。Ware 等<sup>[20]</sup>认为中心金属离子性质对金属卟啉的稳定性有重要作用。二价铜离子是顺磁性金属离子,具有单电子,二价铜离子单电子的自旋多重性和卟啉上苯环键发生相互作用,产生了 1 个三重激发态,三重激发态的多重性,在一定条件下发生能级分裂<sup>[21]</sup>。但并不是所有的氨基酸席夫碱铜配合物都在三氯甲烷中和卟啉发生了变化即被卟啉夺取金属离子,在  $\text{Cu}(\text{Sal-Met})$  与 TPP 的体系中,如图 3b 所示, TPP 的 4 个 Q 带并未消失,说明铜离子没有被夺取。这可能是由于 Met 的残基结构所决定的。在 Met 中 R 基为  $\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2$ , 由于 S 原子的电负性小,离子半径

大,当形成氨基酸席夫碱后可增加化合物的共轭作用,提高化合物的稳定性<sup>[22]</sup>。在结合了铜离子之后,整个席夫碱的环内电子云密度增加,共轭程度增加,从而令卟啉无法夺取。表 2 为 6 种氨基酸席夫碱铜配合物与 TPP 在三氯甲烷中反应后的紫外可见光谱数据。从表 2 中可以看出,除了  $\text{Cu}(\text{Sal-Met})$  与 TPP 反应后所得的结果发现 TPP 的 4 个 Q 带没有发生大的变化之外,其余的均由 4 个变为 2 个或者 1 个,并且 TPP 的 Soret 带都发生了或多或少的蓝移。在氨基酸席夫碱铜配合物-TPP 体系中,根据生成的  $\text{CuTPP}$  的 Soret 带最大吸收峰的 A 值估算所生成的  $\text{CuTPP}$  的量,可得到以下规律: $C_{\text{Cu}(\text{Sal-Arg})\text{-TPP}} > C_{\text{Cu}(\text{Sal-Tyr})\text{-TPP}} > C_{\text{Cu}(\text{Sal-Glu})\text{-TPP}} > C_{\text{Cu}(\text{Sal-Gly})\text{-TPP}} > C_{\text{Cu}(\text{Sal-Phe})\text{-TPP}}$ 。说明在以三氯甲烷为溶剂的体系中,氨基酸席夫碱铜配合物中 R 基的空间位阻越大,稳定性可能偏低,容易被 TPP 夺取中心金属离子。

### 2.2.2 甲醇为介质

由图 4a、b 可知,除了  $\text{Cu}(\text{Sal-Gly})$  之外,其余的铜配合物,仍以  $\text{Cu}(\text{Sal-Arg})$  为例,当加入 TPP 之后,其紫外可见吸收谱图没有任何变化。表 3 为 6 种氨基酸席夫碱铜配合物与 TPP 在甲醇中反应后的紫

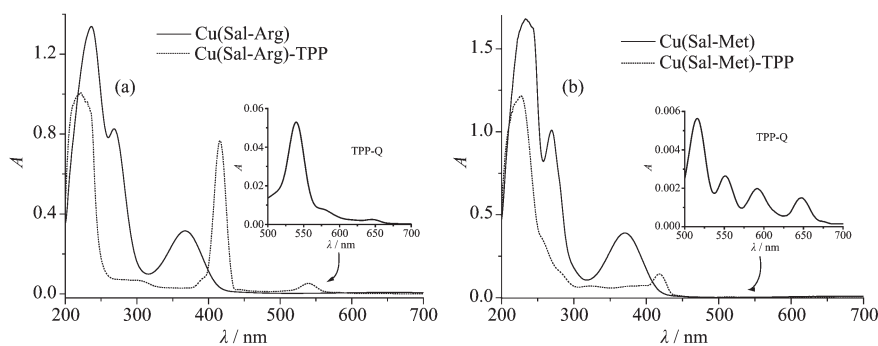


图 3 精氨酸水杨醛席夫碱铜配合物(a)、甲硫氨酸水杨醛席夫碱铜配合物(b)加入 TPP 后的紫外可见图谱

Fig.3 UV-Vis spectra of the  $\text{Cu}(\text{Sal-Arg})\text{-TPP}$  (a) and the  $\text{Cu}(\text{Sal-Met})\text{-TPP}$  (b)

表 2 6 种氨基酸席夫碱铜配合物与 TPP 反应后的紫外可见光谱数据(溶剂为三氯甲烷)

Table 2 UV-Vis data of six amino acid-salicylaldehyde schiff bases and their copper compounds (in chloroform)

Compounds	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ( $10^{-4}\epsilon / (\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1})$ )					
	Sal-part	Soret	Q			
TPP		418(32.2)	515(1.29)	550(0.566)	590(0.399)	647(0.352)
$\text{CuTPP}$		415(32.9)		539(1.33)		617(0.107)
$\text{Cu}(\text{Sal-Gly})\text{-TPP}$	212	411( $A=0.319$ )		535		619
$\text{Cu}(\text{Sal-Phe})\text{-TPP}$	213	410( $A=0.186$ )		536		616
$\text{Cu}(\text{Sal-Glu})\text{-TPP}$	221	416( $A=0.655$ )		539		
$\text{Cu}(\text{Sal-Arg})\text{-TPP}$	222	416( $A=0.768$ )		540		646
$\text{Cu}(\text{Sal-Tyr})\text{-TPP}$	218	416( $A=0.663$ )		541		648
$\text{Cu}(\text{Sal-Met})\text{-TPP}$	227	418	516	551	591	647

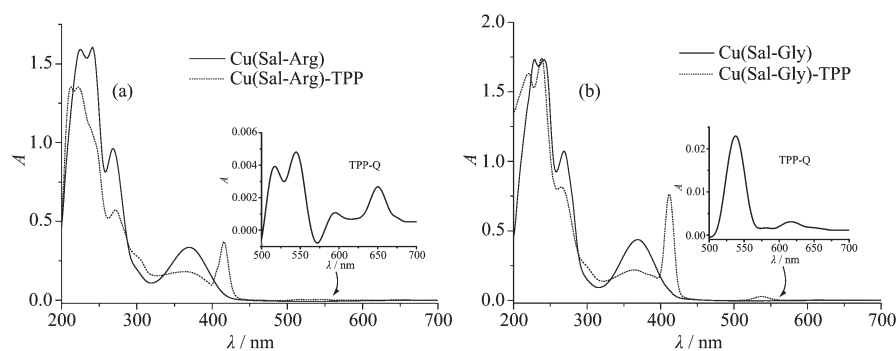


图 4 精氨酸水杨醛席夫碱铜配合物(a)、甘氨酸水杨醛席夫碱铜配合物(b)加入 TPP 后的紫外可见图谱

Fig.4 UV-Vis spectra of the Cu(Sal-Arg)-TPP (a) and the Cu(Sal-Gly)-TPP (b)

表 3 6 种氨基酸席夫碱铜配合物与 TPP 反应后的紫外可见光谱数据(溶剂为甲醇)

Table 3 UV-Vis data of six amino acid-salicylaldehyde schiff bases and their copper compounds (in methanol)

Compound	$\lambda_{\max} / \text{nm} (10^{-4}\epsilon / (\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}))$								
	Sal-part				Soret	Q			
TPP					413(28.1)	514(2.02)	544(1.24)	589(1.05)	624(1.05)
CuTPP					411(29.3)		539(1.27)		623(0.153)
Cu(Sal-Gly)-TPP	220	238	265	364	411		537		614
Cu(Sal-Phe)-TPP	214	242	269	369	413	516	544	586	645
Cu(Sal-Glu)-TPP	212	238	267	368	410	511	541	594	641
Cu(Sal-Arg)-TPP	212	222	272	364	410	517	545	593	650
Cu(Sal-Tyr)-TPP	204	222	269	368	411	513	545	585	641
Cu(Sal-Met)-TPP	220	242	269	370	408	510	539	587	645

外可见光谱数据。由表 3 的数据可知,氨基酸席夫碱铜配合物与 TPP 反应后,其紫外可见光谱都发生了不同程度的位移。这可能是由于甲醇会作为轴向配体,与金属大环化合物,比如锌卟啉、铁卟啉及锰卟啉配位<sup>[23,24]</sup>。因此席夫碱铜配合物在以甲醇为溶剂的时候,也可能会与甲醇产生类似的配位作用,以增加化合物的稳定性<sup>[25]</sup>。并且甲醇在卟啉及其配合物合成中常用作沉淀剂<sup>[26]</sup>,因此卟啉在甲醇中的溶解度不大,从而无法夺取席夫碱铜配合物中的金属离子。而 Cu(Sal-Gly)由于其中的甘氨酸残基只有 1 个氢原子,反应活性相对比较高,因此有可能被 TPP 将  $\text{Cu}^{2+}$  夺取。

#### 参考文献:

[1] SUN Da-Ye(孙大业), GUO Yan-Lin(郭艳林), MA Li-Geng(马力耕), et al. *Cell Signaling*(细胞信号传导). Beijing: Science Press, **2001**.  
 [2] Balzani V, Venturi M, Credi A. *Molecular Devices and Machines*. Weinheim: Wiley-VCH, **2003**.  
 [3] Alberts B, Bray D, Lewis J, et al. *Molecular Biology of the*

*Cells*. New York: Garland Publishing, **1994**. Chapter 15

[4] Flyes T M, Wu C W, Knoy R. *Org. Lett.*, **2001**,**3**:1335~1337  
 [5] Kikichi J, Ariga K, Sasaki Y, et al. *J. Mol. Catal. B*, **2001**,**11**:977~981  
 [6] TIAN Wen-Jie(田文杰), Sasaki Y(佐佐木善浩), Ikeda A(池田笃志), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2004**,**13**:1230~1236  
 [7] ZHAO Xiao-Jing(赵小菁), WU Ying(武颖), JIANG Ben-Guo(蒋本国), et al. *Dalian Minzu Xueyuan Xuebao(Journal of Dalian Nationalities University)*, **2006**,**8**(1):24~27  
 [8] Wu Z S, Yan Z H. *J. Org. Chem.*, **1990**,**20**(3):225~227  
 [9] ZHAO Xiao-Jing(赵小菁), QUAN Mei-Na(权美娜), JIN Li-Ming(金黎明), et al. *Dalian Minzu Xueyuan Xuebao(Journal of Dalian Nationalities University)*, **2007**,**9**(3):13~15  
 [10] BI Si-Wei(毕思玮), LIU Shu-Xiang(刘树祥). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1996**,**4**:423~426  
 [11] Gouterman M. *J. Chem. Phys.*, **1959**,**30**:1139~1161  
 [12] GUO Xi-Ming(郭喜明), SHI Tong-Shun(师同顺). *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2006**,**64**(12):1218~1222  
 [13] QI Hong-Rui(齐红蕊), ZHAO Hong-Bin(赵鸿斌), LUO He-An(罗和安), et al. *Fenxi Huaxue(Chinese Journal of Analytical Chemistry)*, **2004**,**32**(12):1608~1612  
 [14] LI Wu-Ju(李五聚), YAN Lin(杨林), CAI Dong-Mei(蔡冬

- 梅), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1995**,**11**(3):296~301
- [15]WANG Ming-Zhao(王明召), NING Ya-Lan(宁亚兰), MENG Zhao-Xing(孟昭兴), et al. *Guangpuxue Yu Guangpufenxi (Spectroscopy and Spectral Analyses)*, **2005**,**25**(2):174~176
- [16]LIN Qin(林沁), CHEN Dong-Zhong(谌东中), YU Xue-Hai(余学海). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**,**14**(3):287~289
- [17]Heinert D, Marteli A E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**,**84**(17): 3257~3263
- [18]SUN Wen-Fang(孙文芳), WANG Duo-Yuan(王夺元). *Guangang Kexue Yu Guanghuaxue (Photographic Science and Photochemistry)*, **1996**,**14**(2):150~157
- [19]Hung C W, Wei J. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **1980**, **19**:250~263
- [20]Ware R A, Wei J. *J. Catal.*, **1985**,**93**:100~121
- [21]Szintay G, Horvath A. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**,**324**:278~285
- [22]Dey K. *J. Scient. Ind. Res.*, **1974**,**33**:76~97
- [23]Beer P D, Drew M G B, Jagessar R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**:881~886
- [24]Mckee V, Rodley G A. *Acta Crystallogr.*, **1988**,**44**(3):927~930
- [25]HE Hong-Shan(何宏山), GUO Jian-Ping(郭建平), HUANG Wei-Guo(黄伟国). *Guangpu Shiyanshi(Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory)*, **2002**,**19**(6):725~730
- [26]Vogel G C, Beekman B A. *Inorg. Chem.*, **1976**,**15**(2):483~487