

# 光系统 II 中的释氧活性中心和高价氧锰簇配合物的研究

李 君\* 李淑妮 张逢星 史启祯

(西北大学化学系 陕西省物理无机化学重点实验室 西安 710069)

**摘 要** 水氧化为分子氧的光合成反应是在含锰的金属蛋白酶(称作氧释放配合物)的催化下完成的。随着生物学家和化学家对这种酶的深入研究,其结构和作用机理正在逐步揭开。本文就光系统 II 中的释氧活性中心和高价氧锰簇配合物的研究作一简介。

**关键词** 释氧配合物 高价锰簇配合物 含锰金属蛋白 光系统 II

## Studies on the High-valent Oxomanganese Clusters Relevant to Oxygen-evolving Center in Photosystem II

Li Jun, Li Shuni, Zhang Fengxing, Shi Qizhen

(Department of Chemistry, Northwest University/ Shaanxi Key Laboratory of Phosico-inorganic Chemistry, Xi'an 710069)

**Abstract** Photosynthesis reaction of water oxidized to oxygen is underwent by the catalyst of Mn-containing metal protein enzyme (oxygen evolving complexes). Its structure and mechanism are being understood more deeply as the biologists and chemists do more research on such enzymes. This paper gives a brief discussion about the High-valent oxomanganese clusters relevant to Oxygen-evolving Center in Photosystem II.

**Key words** Oxygen evolving complexes, Manganese clusters, Mn-containing metal protein, Photosystem II

太阳能是地球上可以获得的能够连续供应的最大能源,以绿色植物光合作用为代表的光-化学转换过程是利用太阳辐射能的最主要和最根本的方式。光系统 II (PS II) 是指存在于绿色植物叶绿素的类囊膜及一些藻类细菌中的在太阳光作用下使  $\text{H}_2\text{O}$  氧化释放出  $\text{O}_2$  的过程,该过程涉及净转移 4 个电子:



其活性中心通常称为氧释放配合物(Oxygen Evolving Complex,OEC)或水氧化配合物(Water-Oxidizing Complex,WOC)<sup>[1]</sup>。目前,对 PS II 中水氧化配合物所获得的信息还不足以确定其结构,关于水氧化过程的一些细节以及从分子水平去理解该转化过程,仍知道的很少。为探明 WOC 的结构及其催化机理,已开展了许多工作,引起了人们对高价锰多核模型配合物的兴趣,而近年来所合成的各种锰的双核、多核配合物也为揭开 WOC 的结构和反应机理提供了大量的理论和实验依据<sup>[2~5]</sup>。本文就光系统 II 中的释氧活性中心和高价氧锰簇配合物的研究作一简介。

李 君 女, 35 岁, 副教授, 博士, 从事功能配合物化学的研究。

国家自然科学基金(29831010)和西北大学校内基金资助项目

2001-05-08 收稿, 2001-08-12 修回

# 1 光系统 II 中的释氧活性中心

水氧化为分子氧的光合成反应只能通过由锰基酶（这种酶能将电子转移至光化学活性中心）催化的一系列复杂的氧化还原反应才能完成。它发生在蛋白质-色素配合物光系统 II 中。该系统中构成光化学机构反应中心的最小氧释放单元含有四个锰离子，由含 47 和 43KDa 触角蛋白的叶绿素、两个 32KDa 的  $D_1$  和  $D_2$  亚基组成。在  $D_1$  亚基中，包含一个酪氨酸残基  $Tyr_Z$ ，它能生成一个自由基并在锰和初始给体  $P_{680}$  间释放电子（图 1）。在  $D_2$  中，存在另一分子酪氨酸  $Tyr_D$ ，它生成的自由基在黑暗处是稳定的。另外，这个最小单元还包含细胞色素  $b_{559}$ 、少量的多肽和一个能稳定锰键的 33KDa 蛋白。除 33KDa 蛋白多肽较松地连接着，其它所有蛋白化合物都牢固地嵌入类囊体中。许多研究表明，在 PS II 氧释放配合物 OEC 的结构中，锰离子以簇的形式存在，Mn 与  $D_1$  的距离比与  $D_2$  的近，锰簇与初始给体  $P_{680}$  的距离为 2~2.5 nm。

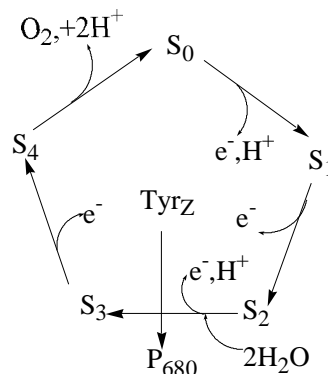


图 1 KOK 催化循环<sup>[7]</sup>  
Fig.1 The KOK catalysis cycle

水氧化释放  $O_2$  是一四电子过程，先前由 Joliot 等<sup>[6]</sup>进行的工作表明，生物体在闪光中可周期性地释放  $O_2$ ，Kok 在此基础上建立了他的催化循环<sup>[7]</sup>（图 1）。此循环中，Kok 鉴定出了五个中间态，设计为  $S_0 \rightarrow S_4$ 。静态  $S_0$  失去一个电子和一个质子氧化为  $S_1$ ，然后再转移一个电子形成  $S_2$ ， $S_2$  通过第三级氧化转化成  $S_3$ ，该过程中失去一个电子，结合 2 个  $H_2O$  分子（提供氧）并伴随失去一个质子。转移第 4 个电子得到  $S_4$  之后关键反应（放出氧的同时锰基酶发生 4 电子还原）才发生。

在 Kok 循环中， $O_2$  的释放发生在  $S_4 \rightarrow S_0$  的转化中，因而人们通常认为水的氧化就发生在这一步。但热力学研究却发现，从  $H_2O$  到 Mn 的四电子协同不可能是四个电子连续被吸收的过程<sup>[8]</sup>，而可能是在质子吸收的推动下，先转移两个电子，生成过氧化氢，紧接着快速氧化成超氧化物并最终生成氧气的过程。

已经有许多工作小组<sup>[9,10]</sup>进行过 OEC 的 Mn 簇结构的 EXAFS（扩展的 X 光精细结构吸收）研究，结果发现，在 0.27nm 处有一垂直于膜平面的 Mn-Mn 矢量，在 0.33 nm 处有一平行于膜平面的 Mn-Mn 矢量，同时，在 0.33 nm 处也检测了  $Ca^{2+}$  的弱相互作用。从以上所得的 EXAFS 数据可以看出，OEC 配合物可能为非对称结构。

OEC 的 EPR 信号主要有两种类型，即多线信号和  $g=4$  信号。研究发现，这两种信号都与活性  $S_2$  态有关。多线信号表现为在微波区 X 带处出现 19 条左右、跨距为 8.5~9 mT 的超精细线， $g$  值和超精细耦合都存在有很小但也能辨认出的各向异性。 $g=4$  信号是跨距为 35 mT、没有分开的超精细结构。关于 EPR 信号来源的说法也很多<sup>[11-13]</sup>，目前一般认为，多线信号产生于  $S=1/2$  基态自旋的锰四核簇， $g=4$  信号产生于  $S=3/2$  或  $S=5/2$  自旋态的双核-双核簇结构。从而可以合理推断，这些自旋态只能由高于三核的多核簇模型产生。

对 OEC 的 XANES（近边 X 光吸收光谱）测试表示，在  $S_1$  和  $S_2$  态中，锰中心的氧化态与  $Mn^{III}$  和  $Mn^{IV}$  离子的模型配合物相似。而且随温度而变化的 EPR 测试也表现出类似情况，即 OEC

可能是混合价的  $\text{Mn}^{\text{III}}$  和  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  簇。

## 2 高价氧锰簇配合物的研究

释氧配合物 OEC 含多核锰, 这极大地推动了高价氧锰簇配合物研究的发展。目前已经合成出了很多的高价锰多核配合物, 它们对 OEC 的结构及催化机理起了很重要的作用。

单核  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  因具有  $S=3/2$  自旋态特征, 在  $g=4$  处会产生强的 EPR 吸收, 因此在早期被作为 OEC 的模型。但有关 EPR 的其它实验说明单核模型并不符合。三核配合物的出现使 Mn 的自旋基态呈现很大的变化, 对 OEC 的研究起了一定的推动作用。目前, OEC 的模型配合物主要集中在双核和四核锰簇配合物上, 它们的主要类型如下:

### 2.1 双核配合物

已合成了很多双核高价锰配合物, 根据价态的不同, 可分为 3 类: (1)  $\text{Mn}^{\text{III,III}}_2$ , (2)  $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}_2$ , (3)  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}_2$ , 表 1 为合成的典型高价双核锰配合物示例。

表 1 一些双核锰簇配合物  
Tab.1 The typical binuclear manganese complexes

| No. | 配合物  | Mn-Mn 间距/ nm | 偶合常数 $J/\text{cm}^{-1}$ | 文献   |
|-----|--|--------------|-------------------------|------|
| 1   | $[(\text{tacn})_2\text{Mn}^{\text{III,III}}_2(\text{m-O})(\text{m-CH}_3\text{CO}_2)_2]^{2+}$         | 0.3084       | 铁磁性                     | [14] |
| 2   | $[\text{L}_2\text{Mn}^{\text{III,III}}_2(\text{m-O})(\text{m-CH}_3\text{CO}_2)_2]^{2+}$              | /            | 9                       | [14] |
| 3   | $[\text{L}'_2\text{Mn}^{\text{III,III}}_2(\text{m-O})(\text{m-CH}_3\text{CO}_2)_2]^{2+}$             | 0.3159       | -0.5                    | [15] |
| 4   | $[\text{N}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{TPP}]_2\text{O}$  | 0.3537       | —                       | [16] |
| 5   | $[\text{Mn}^{\text{IV,IV}}_2(\text{m-O})_2(\text{phen})_4]^{4+}$                                     | 0.275        | -144                    | [17] |
| 6   | $[\text{Mn}^{\text{IV,IV}}_2(\text{m-O})_2(\text{OH})_2(\text{tacn})_2]^{4+}$                        | 0.2625       | 强反铁磁性                   | [14] |
| 7   | $[\text{L}_2\text{Mn}^{\text{IV,IV}}_2(\text{m-O})_3]^{2+}$  | 0.2296       | -780                    | [14] |
| 8   | $[\text{Mn}^{\text{III,IV}}_2(\text{tren})_2(\text{m-O})_2]^{3+}$                                    | 0.2679       | -146                    | [18] |
| 9   | $[\text{Mn}^{\text{III,IV}}_2(\text{bipy})_2(\text{m-O})_2]^{3+}$                                    | 0.2716       | -150                    | [19] |
| 10  | $[\text{Mn}^{\text{III,IV}}_2(\text{bpy})_2\text{Cl}_2(\text{m-O})_2(\text{m-CH}_3\text{CO}_2)_2]^-$ | 0.2667       | -114                    | [20] |
| 11  | $[\text{Mn}^{\text{III,IV}}_2\text{L}_2(\text{m-O})(\text{m-CH}_3\text{CO}_2)_2]^{3+}$               | 0.3230       | -40                     | [21] |

tacn 为 1,4,7-三氮环壬烷; L 为  $N,N',N''$ -三甲基-1,4,7-三氮环壬烷; L' 为氢化三(1-吡唑基)硼酸盐; tren 为 2,2',2''-三氨基乙胺

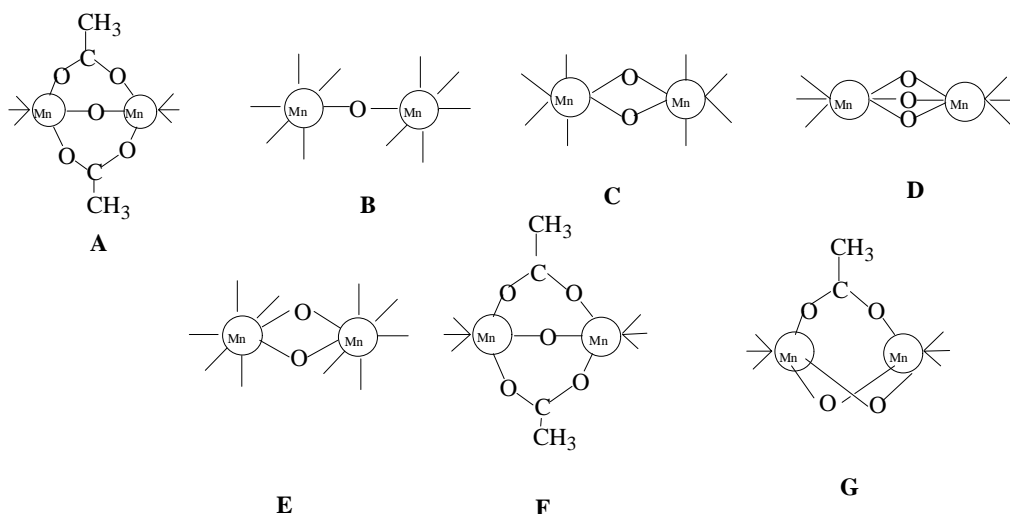


图 2 典型的双核锰配合物结构

Fig.2 The typical structures of binuclear manganese complexes

2.1.1  $\text{Mn}^{\text{III,III}}_2$  配合物 合成出的  $\text{Mn}^{\text{III,III}}$  配合物已有很多, 如表 1 中的 1~3, 它们的结构是图 2 中的 A 构型。这些配合物在确定生物体中 Mn 的电子特征及有关机理方面有相当重要的作用<sup>[14,15]</sup>。测得的 Mn-Mn 距离在 0.31~0.34 nm 范围内, 这与 EXAFS 数据中其中的一条 Mn-Mn 矢量基本相符。

2.1.2  $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}_2$  配合物 表 1 中 4~7 为双核  $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}$  配合物, 可以看出, 它们分别桥联一个、二个或三个  $\text{O}_2^{2-}$ , 形成三种结构形式, 如图 2 中 B、C、D 所示。两个 Mn 中心构成的八面体分别共用一个顶点、边和面。 $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}$  配合物的磁性质与  $\text{Mn}^{\text{III,III}}$  配合物有明显不同,  $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}$  配合物都是强的分子间反铁磁耦合的。八面体  $d^3$  电子构型的  $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}$  配合物有一空的反键  $e_g^*$  轨道, 因而它的 Mn—N 和 Mn—O 键长都明显比相应的  $\text{Mn}^{\text{II,II}}$  或  $\text{Mn}^{\text{III,III}}$  配合物的短 (如  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{—O}$  键长大约为 0.174~0.182 nm, 而  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{—O}$  键长为 0.181~0.183 nm)。B、C、D 中 Mn-Mn 距离分别为 0.354、0.26 和 0.2296 nm。可以看出, B 结构类型配合物的 Mn-Mn 距离与 OEC 比较接近。对  $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}$  的研究发现, 这种价态的配合物在低温  $S=0$  基态下没有一个是 EPR 活性的。

2.1.3  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$  配合物 表 1 中 8~11 为混合价双核  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$  配合物示例。由 X 射线衍射表征过的双核  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$  配合物现有三种结构类型, 如图 2 中的 E、F、G 所示。 $\text{Mn}^{\text{III}}$  离子具有高自旋  $d^4$  电子构型, 表现出 Jahn-Teller 扭曲 (拉长或压缩八面体)。三种构型中,  $\text{Mn}^{\text{III}}$  与  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  离子间呈反铁磁性耦合 ( $S=1/2$  基态), 其中 E、G 构型耦合作用较强, F 构型呈相对弱的耦合。低于 70 K 时, 所有  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$  配合物都呈现  $g=2.0$  处的 16 线 EPR 谱。E 构型配合物具有 0.27 nm 的 Mn-Mn 距离, 并且可进行可逆的单电子氧化和还原, 分别生成  $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}$  和  $\text{Mn}^{\text{III,III}}$  双核。

此外, 非桥基配体会影响模型配合物的氧化还原电位。一般情况下, 羧基使电位升高, 苯氧基使电位降低<sup>[22]</sup>, 所以苯氧基不适于作为配体。而不饱和 N 给体则对应着高电位的配合物, 因此 OEC 可能含有少数组氨酸配体, 这种配体为电子到  $\text{Tyr}_Z^+$  的转移提供了一条合适的路径。在  $S_0 \rightarrow S_4$  的循环过程中, OEC 有一相对固定的还原电势, 这一点对设计好的模型配合物来说相当重要。价态升高时的连续去质子作用有助于稳定 OEC 的电势, 而且这种反应在一些模型配合物中也能观察到。如双氧桥  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$  双核配合物在被还原为  $\text{Mn}^{\text{III,II}}$  时,  $m\text{O}$  被可逆的还原为  $m\text{OH}$ <sup>[23]</sup>。 $\text{Mn}^{\text{IV,IV}}$  双核中,  $m\text{O}$  桥的质子化作用改变了 Mn 与过氧化物的反应性<sup>[24]</sup>。但是, 桥氧配体的质子化是一个相对较慢的过程。

## 2.2 四核锰配合物

1980 年代中期 OEC 被探明含有  $\text{Mn}_4$  活性中心后, 四核锰配合物的合成成为热点, 合成了许多四核锰配合物。1983 年报道了第一个四核锰簇的晶体表征<sup>[25]</sup>, 它具有金刚烷骨架 (图 3 中 H), 是相对对称的氧桥配合物  $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_6]^{4+}$ 。但其测量数据 (无 0.27 nm 的 Mn-Mn 矢量) 与 OEC 不一致。后来, Christou 合成了一个有  $\text{Cl}^-$  占据一顶点的非对称立方骨架 (图 3 I), 它具有正确的 Mn-Mn 距离 (0.27 nm 和 0.33 nm)<sup>[26]</sup>。这之后又出现 “fused open” 立方结构<sup>[27]</sup> (图 3 J), 但 Mn-Mn 距离都在 0.30 nm 左右。

1987 年, Christmas 等<sup>[28]</sup>合成了一种具有蝴蝶状结构的不对称配合物, 它有两种 Mn-Mn 距离, 分别为 0.2848 (5) 和 0.3299 nm, 而且四个锰离子均为 +3 价 (图 3K 所示)。但是, 配合物的 EXAFS 数据不能与 OEC 很好的符合。也有一种蝶状结构, 配合物的两翼 Mn (II) 离子

都配位有一个水分子<sup>[29]</sup>, 如图 3 中 L 所示。

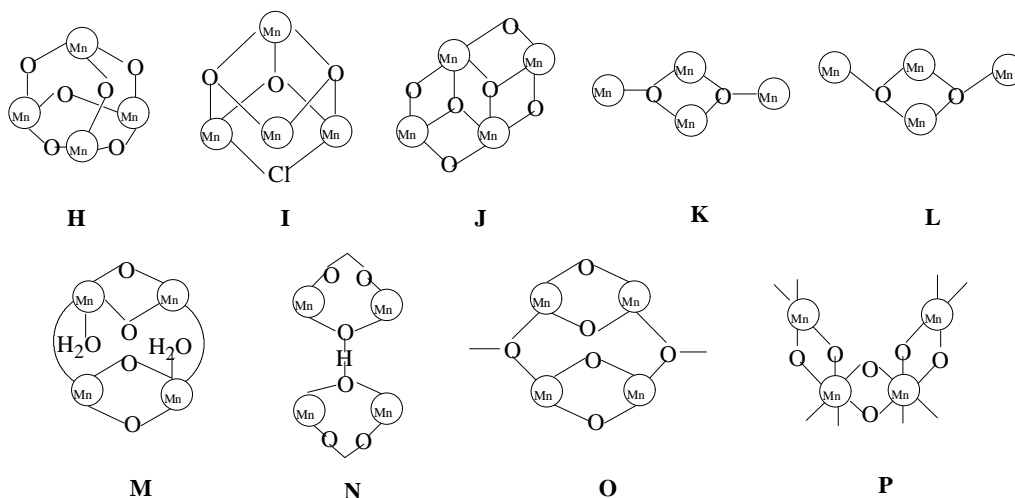


图 3 四核锰簇的一些模型配合物结构

Fig.3 Several structures of tetranuclear manganese clusters

在各种模型配合物合成的同时, 理论化学家也根据 Huckel 计算得到了一些模型配合物, 其中较有名的是“双核-双核”的四核模型, 这些模型配合物后来也都被合成出来。如图 3M~P 所示, M 构型键合有两分子水<sup>[30]</sup>, N 具有 O—H—O 桥单元<sup>[31]</sup>, 这被认为是水氧化过程的有关中间体。O 构型的配合物如  $[(\text{Mn}_2\text{O}_2)(\text{tphpn})_2]^{2+}$  和开链结构的 P 构型<sup>[32]</sup>如  $[\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_6(\text{bpy})]^{4+}$  与 OEC 的一些 EXAFS 特征符合。此外, O 构型配合物是混合价  $(\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Mn}^{\text{IV}})_2$  模型, 其活性  $S_1$  态表现出  $S=1$  的基态, 其 EPR 图谱与 PS II 在  $S_1$  态的图谱较为相似。

根据合成的这些四核锰配合物, 许多水氧化的循环模型相继提了出来<sup>[33~35]</sup>。图 4 给出了 Hoganson 和 Babcock 提出的循环模型<sup>[34]</sup>。我国科学工作者最近也提出了一个较详细的循环模型<sup>[35]</sup>。可看出, PS II 中的水氧化循环目前认为是一个“C”型结构的四核锰簇的混合价化合物在起催化作用。

但是目前真正能有效的模拟

光氧化水的体系还没有找到, 只有少数几个双核配合物据报道显示有一定的光学活性。Ashmawy

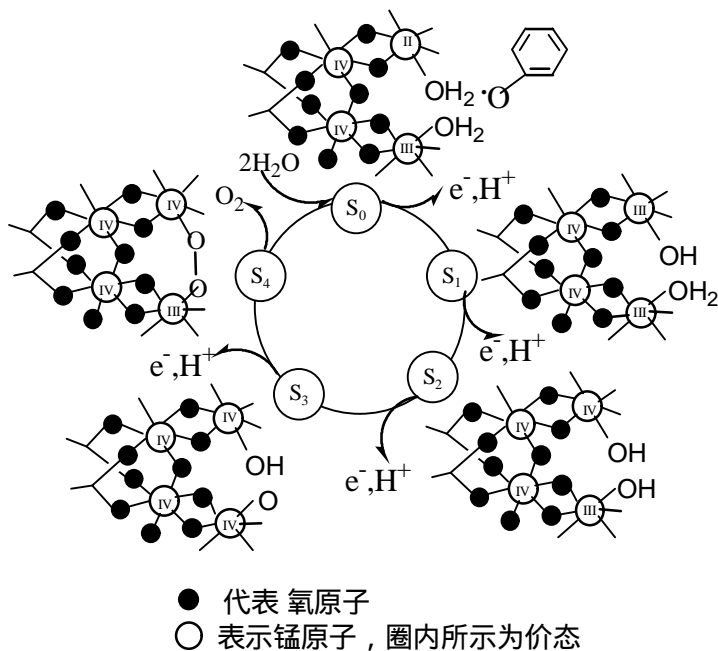


图 4 Hoganson 和 Babcock 提出的循环模型<sup>[34]</sup>

Fig.4 The cycle model proposed by Hoganson and Babcock

等合成并筛选了近 50 个 Schiff 碱的锰配合物, 只有  $[\text{Mn}(\text{Saltm})\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$  显示明显的光反应活性<sup>[36]</sup>。混合价的配合物  $[\text{Mn}^{\text{III,IV}}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$  在均相水中, 即使在光照下和水反应也不释放  $\text{O}_2$ , 但在异相中, 在  $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$  存在下有  $\text{O}_2$  放出<sup>[37]</sup>。最近 Limburg 等用  $^{18}\text{O}$  同位素标记证实了这类配合物催化氧化水时所释放的  $\text{O}_2$  来自于水分子<sup>[38]</sup>, 这为探索 OEC 的释氧机理提供了重要信息。

近几年来, 笔者围绕构建 OEC 模型化合物设计合成了十余种锰的多核配合物<sup>[39]</sup>, 其中有单核 Schiff 碱的<sup>[40]</sup>、双核的<sup>[41~43]</sup>、三核的<sup>[44,45]</sup>及四核的<sup>[39]</sup>锰配合物, 并在结构和合成方面得到了一些有意义的结论: 混合价  $\text{Mn}(\text{III}, \text{IV})$  配合物中 Mn-Mn 间距与 OEC 活性部位的一个 Mn-Mn 距离相近, Schiff 碱配体可以稳定高价锰; 利用双核、三核及四核锰配合物在溶液中存在一定平衡, 设计并实践了由三核  $\text{Mn}(\text{III})$  配合物歧化制备双核混合价  $\text{Mn}_2(\text{IV}, \text{III})$  和  $\text{Mn}(\text{II})$  配合物以及由三核配合物制备四核配合物等高价多核锰配合物的制备新方法<sup>[46]</sup>。

### 3 展望

目前 OEC 研究中存在的主要问题和难点有: (1) OEC 的催化机理仍不明确; (2) 模型化合物普遍存在稳定性差, 不具备催化功能以及结构不清楚等问题。为了彻底了解光系统 II 中 OEC 的构造及光解放氧的机理, 还需要进行大量的研究, 包括在生物化学领域利用各种现代的测试手段进一步探明 OEC 的结构和化学性质, 提供一个更清晰的图像, 同时在配位化学领域继续合成出新的高价多核锰的模拟配合物, 加强对它们反应性的研究, 尤其是氧化还原性的研究, 弄清光氧化水的机理, 在此基础上寻找可能的活性配合物或反应体系。相信随着生物、化学及物理方面的交叉发展, 也许在不久的将来, 人们对 OEC 的精确结构就会有比较明确的认识。

### 参考文献

- [1] Wieghard K. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1989, 28:1153.
- [2] Ruttinger W, Dismukes G C. Chem. Rev., 1997, 97(1):1.
- [3] Manchanda R, Brudvig G W, Crabtree R H. Coord. Chem. Rev., 1995,144:1.
- [4] Wieghardt K. Angew. Chem.Int.Ed.Engl., 1994, 33(7):725.
- [5] Siegbahn P E M, Crabtree R H. J. Am. Chem. Soc., 1999,121:117.
- [6] Joliot P, Kok B. Photosynth., 1975,387.
- [7] Kok B, Forbush B, McGloin M. Photochem. Photobiol., 1970,11:457.
- [8] Krishtalik L I. Bioelectrochem. Bioenerg., 1990,23:249.
- [9] Penner-Hahn J E, Fronko R M, Pecoraro V L et al. J. Am. Chem. Soc., 1990,112:2549.
- [10] George G N, Prince R C, Cramer S P. Science, 1989:243.
- [11] Hansson O, Aasa R, Vanngard T. Biophys. J., 1987,51:825.
- [12] Pecoraro V L, Photochem. Photobiol., 1988,48:249.
- [13] W.Brudvig G, Beck W F. Annu. Rev. Biophys. Chem., 1989,18:25.
- [14] Wieghard K, Bossek U, Nuber B et al. J. Am. Chem. Soc., 1988,110:7398.
- [15] Sheats J E, Czernuszewicz R S, Dismukes G C et al. J. Am. Chem. Soc., 1987,109:1435.
- [16] Scharadt B C, Hollander F J, Hill C L. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, 765; J. Am. Chem. Soc., 1982, 104:3964.
- [17] Stebler M, Ludi A, Burgi H B. Inorg. Chem., 1986,25:4743.
- [18] Yoshino Y, Taminaga I, Kokiso M et al. Bull. Chem. Soc. Jpn,1974,47:2787.
- [19] Cooper S R, Dismukes G C, Klein M P et al. J. Am. Chem. Soc.,1978,100:7248.
- [20] Bashkin J S, Schake A R, Vincent J B et al. J. Chem. Soc.Chem. Commun., 1988, 700.
- [21] Wieghard K, Bossek U, Bonvoisin J et al. Angew. Chem.,1986,98:1026.
- [22] Gohdes J W, Armstrong W H. Inorg. Chem.,1992,31:368.
- [23] Manchanda R, Thorp H H, Brudvig G W et al. Inorg. Chem.,1992,31:4040.
- [24] Larson E J, Riggs P J, Penner-Hahn J E et al. J. Chem. Soc. Chem. Commun.,1992, 102.
- [25] Wieghard K, Bossek U, Gebert W. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,1983,22:328.
- [26] Wang S, Tsai H, Streib W E et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 1427.

- [27] Gedye C, Harding C, McKee V et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992:392.
- [28] Christmas J B, Vincent J B, Huffman J C et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987:1303.
- [29] Wang S, Huffman J C, Folting K et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991,30:1672.
- [30] Suzuki M, Hayashi Y, Munezawa K et al. *Chem. Lett.*, 1991:1929.
- [31] Stibrany R T, Gorun S M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990,29:1156.
- [32] Philouze C, Blondin G, Menage S et al. *Angew. Chem.*, 1992, 104:1643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992,31:1629.
- [33] Yachandra V K, Sauer K, Klein M P. *Chem. Rev.*, 1996, 96(7):2927.
- [34] Hoganson C W, Babcock G T. *Science*, 1997, 277:1953.
- [35] 张纯喜, 潘 洁, 李良壁 等. *科学通报*, 1999, 44(19):2024
- [36] Ashmawy F M, McAuliffe C A, Parish R V. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984:14.
- [37] Naruta Y, Sasyama M, Sasaki T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, 33:1839.
- [38] Limburg J, Vrettos J S, Liable-Sands L M et al. *Science*, 1999,283:1524.
- [39] 李 君. 西北大学博士学位论文, 2001.
- [40] 李 君, 张逢星, 史启祯 等. *无机化学学报*, 2000,16(1):84.
- [41] 李 君, 张逢星, 史启祯 等. *科学通报*, 2000,45(12):1079.
- [42] 李 君, 张逢星, 史启祯 等. *无机化学学报*, 2000,16(4):585.
- [43] 李 君, 张逢星, 史启祯 等. *高等学校化学学报*, 2000,21(7):836.
- [44] 李 君, 张逢星, 史启祯 等. *无机化学学报*, 1999, 294(1):109.
- [45] 李 君, 张逢星, 唐宗薰 等. *化学学报*, 2001,59(7):1116.
- [46] 李 君, 张逢星, 杨术明 等. *大学化学*, 1999,14:(6).