尺寸效应对 SiO₂ 纳米管化学屏蔽张量的影响

蒲 鹏 徐 灿* 解淑玉

(兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 运用密度泛函理论, 对截面为三元环的有限长 SiO₂ 纳米管进行了研究. 核磁共振(NMR)的结果表明, 随着纳米管层数的增加, ²⁹Si 和 ¹⁷O 原子的各向同性化学屏蔽张量 σ_{iso} 和各向异性化学屏蔽张量 $\Delta\sigma$ 由两端向中间振荡直至趋于稳定值. 对长度大于一定数值的有限长纳米管, 中间层上原子的 σ_{iso} 和 $\Delta\sigma$ 值可作为更长的或无限长 SiO₂ 纳米管的理论预测值, 这些结果对如何选取合理的有限长纳米管模型来研究无限长结构具有一定的指导意义.

关键词: 纳米管; 核磁共振; 各向同性; 各向异性; 化学屏蔽; 尺寸效应

中图分类号: O641

Influence of the Size Effect on the Chemical Shielding Tensors of SiO₂ Nanotubes

PU Peng XU Can* XIE Shu-Yu

(Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of Ministry of Education, Lanzhou University,
Lanzhou 730000, P. R. China)

Abstract: Finite length SiO₂ nanotubes composed of a three-membered ring (3MR) cross section were investigated by density functional theory. Nuclear magnetic resonance (NMR) results reveal that the isotropic chemical shielding tensor (σ_{iso}) and anisotropic chemical shielding tensor ($\Delta\sigma$) of the SiO₂ nanotubes oscillate from the terminal end to the intermediate part of the structures with an increase in nanotube lengths, and they tend to reach different stable values. When the length is greater than certain value the σ_{iso} and $\Delta\sigma$ values obtained from the intermediate part of the finite length nanotube can be used for theoretical predictions of long or infinite length nanotubes. Hence, this investigation is a guide for the selection of reasonable finite length nanotubes to model infinite length nanotubes.

Key Words: Nanotube; Nuclear magnetic resonance; Isotropy; Anisotropy; Chemical shielding; Size effect

1 引言

自从 Iijima¹ 在 1991 年发现碳纳米管, 在之后的二十年里, 对碳纳米管和非碳纳米管的研究成为了一个热点, 管状结构独特的物理结构和性质使其在催化剂载体、传感器、储氢材料、药物储存和缓释²⁻⁵等诸多方面有着潜在的应用前景. 近年来, 人们相

继制备出 TiO₂、⁶ V₂O₅、⁷ MoS₂⁸ 等多种无机管状纳米材料. SiO₂ 纳米管作为非碳纳米管, 由于其在电子和光学方面的重要性, 近年来在科学界引起广泛的关注. SiO₂ 纳米管或纳米线可以通过多种方法合成, 如溶胶-凝胶、⁹ 化学气相沉积、¹⁰ 激光烧蚀、¹¹ 和气-液-固¹²法等.

Received: May 23, 2011; Revised: June 29, 2011; Published on Web: July 11, 2011.

*Corresponding author. Email: cxulzu@yahoo.com; Tel: +86-13919019110.

The project was supported by the National Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China (50925103).

国家杰出青年科学基金(50925103)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

核磁共振(NMR)是研究有机、无机和生物体系的化学结构和动力学的一种有力手段. 化学位移和屏蔽张量是确定分子结构的重要 NMR 参数, 它反映了核外电子, 特别是价电子对原子核的磁屏蔽效果, 因此 NMR 参数可以表征原子核所处的磁环境, 从而间接得到有关物质的结构信息. 近年来, 核磁共振在理论和实验上都得到了广泛的应用. 在理论研究上, 利用 NMR 参数对原子核周围环境的敏感性, 研究了掺杂原子或者官能团对一些纳米管结构 NMR 参数的影响.¹³⁻¹⁷ 众所周知, 尺寸效应在微观纳米结构中普遍存在, 它对半自旋核原子的 NMR 参数也有很大的影响. 为了在研究一些纳米管电子结构和其它性质时, 避免尺寸效应对 NMR 参数的影响, 本文着重讨论了在研究核磁共振 NMR 时, 如何对模型进行合理的选取以防止尺寸效应的影响. 本文运用密度泛函理论, 首先在 B3LYP/6-31G(d) 水平上, 对 SiO₂ 纳米管进行结构优化和频率计算, 得到优化好的无虚频的稳定的纳米管结构. 然后在 B3LYP/6-311G(d,p) 水平上研究了自旋核 ²⁹Si 和 ¹⁷O 原子的 NMR 参数随 SiO₂ 纳米管尺寸的变化, 从而通过 NMR 方法来研究纳米管的尺寸效应. 与传统的通过键长、键角等研究尺寸效应的方法相比较, 原子的核磁共振 NMR 参数相对于纳米管尺寸的变化和化学环境更加敏感, 所得结果也更为精确.

2 几何结构和计算方法

文献¹⁸中已经报道了 SiO₂ 纳米管的几何结构优化、平均结合能及红外光谱. 本文主要侧重研究由 SiO₂ 三元环(3MR)组成的水合 SiO₂ 纳米管结构(结构标记为 3MR_nL, *n* 表示 SiO₂ 纳米管结构中硅氧原子层对应的三元环的数目(即纳米管的层数或长度), *n*=3, 4, 5, 6, 9, 12, 15, L 是层即英文 layer 的缩写), 所有的结构对称性均为 C_{3h}, 图 1 给出了优化后 3MR6L 结构.

本文首先用 B3LYP/3-21G 方法对构型的结构进行初步优化, 得到结构变化的基本趋势, 然后在密度泛函 B3LYP/6-31G(d) 水平上优化结构和计算频率. 在 B3LYP 方法中, 交换能以 Becke 形式¹⁹表示, 相关能以 Lee-Yang-Parr (LYP) 形式²⁰表示. 频率计算表明, 所有结构的频率为正值, 均没有出现虚频, 说明优化所得的构型是稳定的. 然后用规范无关原子轨道(GIAO)方法²¹计算每个结构中 ²⁹Si 和 ¹⁷O 的化学屏蔽张量, 得到了主轴系统的化学屏蔽张量

图1 优化后的3MR6L的结构

Fig.1 Optimized 3MR6L structure

In 3MR_nL, 3MR: three-membered ring, *n*: number of silicon-oxygen atomic layer (i.e., number of nanotube layer or nanotube length), L: abbreviation for layer. The numbers labeled in the figure refer to silicon-oxygen atomic layer for NMR study.

σ_{11} , σ_{22} 和 σ_{33} , 接着用公式(1)和(2)计算各向同性化学屏蔽张量 σ_{iso} 和各向异性化学屏蔽张量 $\Delta\sigma$, 所得结果符合 $|\sigma_{33}-\sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{11}-\sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{22}-\sigma_{\text{iso}}|$ 的规律.²² 为了研究基组对磁性性质的影响, 分别用 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311G+(d,p) 和 6-311++G(2df,2pd) 基组进行了对比计算, 所有计算均使用 Gaussian 03 软件包.²³

$$\sigma_{\text{iso}} = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) / 3 \quad (1)$$

$$\Delta\sigma = \sigma_{33} - (\sigma_{11} + \sigma_{22}) / 2 \quad (2)$$

3 计算结果和讨论

3.1 ²⁹Si 和 ¹⁷O 原子的各向同性化学屏蔽张量 σ_{iso}

3.1.1 基组对 NMR 化学屏蔽张量的影响

基组的选择对于化学屏蔽张量的计算影响很大, 要计算得到准确的化学屏蔽张量值, 选择的基组至少是价带电子轨道劈裂成三个 ζ 形式的基函数, 并且至少还要加一个极化函数.²⁴ 为了更加明确地认识基组的选择对于计算化学屏蔽的重要性并在以后的研究选取合适的基组, 首先选取了六种不同的基组对同一结构 3MR6L 中的 ²⁹Si 原子进行研究. 如图 2 所示, 图 2(a) 为 ²⁹Si 原子的化学屏蔽张量与纳米管层数的关系图, 图 2(b) 为 ²⁹Si 原子的化学位移 (δ_{iso}) 与纳米管层数的关系图, ²⁹Si 原子化学位移的计算是以四甲基硅烷(TMS)作为参考(ref), 利用公式 $\delta_{\text{iso}} = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{iso}}$ 计算得到. 通过图 2 可以看出, ²⁹Si 原子的化学屏蔽张量和化学位移随着基组的变化发生较大的变化. 实验上, 在不同的化学环境下, 观察到 ²⁹Si 原子的魔角核磁共振 (magic angle spinning NMR, 缩写为 MAS-NMR) 化学位移数值在 80 到 120 之间,^{25,26} 而这里选取最大基组时得到的 ²⁹Si 原子的化学位移值为 100 左右, 基本和实验值相符合. 虽然选取的基组越大, 计算的精确度越高, 但是随之而

图2 ²⁹Si在3MR6L纳米管中不同位置时基组与(a) σ_{iso} 和(b) δ_{iso} 的关系

Fig.2 Isotropic chemical shielding tensor σ_{iso} (a) and chemical shift δ_{iso} (b) of ²⁹Si on different nanotube's atomic layers versus different basis sets for 3MR6L structure

来的是计算需要消耗的时间相应大量增加; 如果选择的基组较小, 计算的结果将不是很准确。值得注意的是, 对 SiO₂ 纳米管这一研究体系, 在 B3LYP/6-311G(d,p) 水平上计算得到的结果和 B3LYP/6-311++G(2df,2pd) 的趋势是相似的。同时根据文献²⁴对基组研究的讨论, 考虑到计算时间和计算精度两个因素之间的平衡, 在接下来的计算中, 选用了较大的基组 6-311G(d,p) 来讨论尺寸效应对 NMR 参数的影响。

3.1.2 σ_{iso} 值随纳米管层数的变化

首先, 运用密度泛函理论的 B3LYP 方法在 6-311G(d,p) 基组水平上, 计算各个 SiO₂ 纳米管结构中 ²⁹Si 和 ¹⁷O 原子的化学屏蔽(CS)张量值。计算结果表明, 每个结构同一层中的三个 ²⁹Si 原子和三个 ¹⁷O 原子的 σ_{iso} 和 $\Delta\sigma$ 值基本相同, 它们之间的差异小于 0.2%。考虑到所有的 SiO₂ 纳米管结构对称性均为 C_{3h}, 因此理论上同一层内相同原子的各种性质应该完全相同, 化学屏蔽张量值也应该完全一样。研究发现, 这里的误差是由于计算方法的选择造成的, 当选择 Hatree-Fock 方法在相同的基组条件下进行计算时, 同一层内相同原子的化学屏蔽张量完全相同。考虑到在 B3LYP 方法下, SiO₂ 纳米管结构中同一层内三个相同 ²⁹Si 原子的化学屏蔽张量值差别很小, 而层与层之间 ²⁹Si 原子的化学屏蔽张量值相差较大, 于是沿着管向的方向, 任意选取一列 ²⁹Si 原子的化学屏蔽张量值为代表, 研究随着 SiO₂ 纳米管长度的增加化学屏蔽张量值的变化情况。图 3 中给出了有限长 SiO₂ 纳米管(层数从 6 到 15 层)的 ²⁹Si 原子 σ_{iso} 图。从图中可以看出, 当 SiO₂ 纳米管的层数为 6 时, 由于受到边界效应(我们把终端基团的电荷饱和效应和量子尺寸效应的共同作用统称为边界效

应)的影响, SiO₂ 纳米管两端的层上, ²⁹Si 原子的 σ_{iso} 值相比较中间层上的变化幅度比较大, 而在 SiO₂ 纳米管中间层上, ²⁹Si 原子的 σ_{iso} 值变化幅度比较小, 逐步趋于稳定。当 SiO₂ 纳米管的层数增加到 15 层的时候, 与 6 层时的图形趋势相似, SiO₂ 纳米管两端上的 ²⁹Si 原子由于受到边界羟基的影响, σ_{iso} 值与纳米管中间层相比变化幅度较大, 在距离 SiO₂ 纳米管两端较近的附近层上, 如第 2, 3, 13 和 14 层上的 ²⁹Si 原子, 也受到边界效应的影响, σ_{iso} 值也有较小的变化。而在距离 SiO₂ 纳米管两端较远的中间层上, 如从第 4 到第 12 层上的 ²⁹Si 原子, 其 σ_{iso} 值的变化幅度很小, 基本上趋于稳定。从计算结果得知, 中间各层上 ²⁹Si 原子 σ_{iso} 值的大小在 432.32 附近, 以 TMS 作为参考系统, 可以算出中间层上 ²⁹Si 原子的化学位移 δ_{iso} 值在 92.05 附近。纳米管中间层上 ²⁹Si 原子的化学屏蔽值变化很小, 这表明随着纳米管层数的增多, ²⁹Si 原子周围电子环境的变化很小, 受到边界效应的影响基

图3 硅原子的 σ_{iso} 在不同长度的纳米管中随位置变化的关系图

Fig.3 Isotropic chemical shielding (σ_{iso}) dependence of silicon atoms on nanotube's position for nanotubes with different lengths

本可以忽略. 故其计算得到的中间层上 ^{29}Si 原子的 σ_{iso} 值和 δ_{iso} 值可近似作为更长的或无限长 SiO_2 纳米管的理论计算值. 同时可以得出, 以后在对模型进行掺杂或缺陷等的研究时, 为了避免边界效应的影响, 应该选择在纳米管的中间区域进行研究.

图4是对于给定长度的纳米管(3MR15L), 层内 ^{17}O 原子和层间 ^{17}O 原子的 σ_{iso} 值在纳米管中不同位置(标记为层数)的变化关系. 由于边界效应的影响, 无论是层内 ^{17}O 原子还是层间桥接 ^{17}O 原子, 它们的 σ_{iso} 值变化范围很大, 这说明纳米管两端附近各层 ^{17}O 原子周围的电子环境差别很大. 同时从图中可以看出, SiO_2 纳米管的中间第3到第13层上的层内 ^{17}O 原子的 σ_{iso} 值的变化幅度很小, 中间第4到第11层上的层间 ^{17}O 原子的 σ_{iso} 值的变化幅度也很小, 基本上都保持在同一直线上, 这表明纳米管中间层上的 ^{17}O 原子周围的电子密度大小以及分布状态都基本相同, 受到尺寸效应的影响很小. 在纳米管的两端附近, 特别应该注意的是, 从有限长纳米管的两端向内的变化过程中, 与终端饱和基团相邻的第一个原子层的 σ_{iso} 变化较大, 说明不同基团在两端时, 受基团影响, 第一原子层的 σ_{iso} 可能会有差异, 但随着向内层原子的推进, 终端基团和尺寸效应的影响将减小. 直至中间层上的层内 ^{17}O 原子的 σ_{iso} 值在211.50附近基本保持不变, 中间层上的层间 ^{17}O 原子的 σ_{iso} 值在231.10附近. 因此, 在6-311G(*d,p*)基组水平上计算得到中间层上的层内和层间 ^{17}O 原子的 σ_{iso} 理论值可以较为精确地预测更长的或无限长 SiO_2 纳米管中的理论值.

3.2 ^{29}Si 和 ^{17}O 原子的各向异性化学屏蔽张量 $\Delta\sigma$

如图5所示, 图中给出了3MR15L纳米管结构中各原子的 $\Delta\sigma$ 值随着管层数的变化关系图. 从图中

图4 3MR15L结构中层内氧原子和层间桥氧原子的 σ_{iso} 值与纳米管中位置的关系

Fig.4 Anisotropic chemical shielding (σ_{iso}) dependence of intra-layer and inter-layer bridged oxygen atoms on nanotube's position for 3MR15L structure

可以看出, ^{29}Si 原子的 $\Delta\sigma$ 值在纳米管的两端变化较大, 在纳米管的中间层逐步趋于稳定. 这是因为在纳米管的两端, 由于受到边界效应的影响, ^{29}Si 原子的 $\Delta\sigma$ 值变化很大, 在纳米管的中间层上, 受到尺寸效应和终端基团的影响很小, 各个层上 ^{29}Si 原子的 $\Delta\sigma$ 值的大小在65.90附近, 其值基本趋于稳定. 这说明其中间层上各 ^{29}Si 原子的化学环境基本相同. 层内 ^{17}O 原子和桥接的 ^{17}O 原子 $\Delta\sigma$ 值随着管长的变化和 ^{29}Si 原子的变化关系一样, 在纳米管的两端附近, 层内 ^{17}O 原子和桥接 ^{17}O 原子的 $\Delta\sigma$ 值变化较大, 在纳米管的中间部分, 层内 ^{17}O 原子和桥接 ^{17}O 原子的 $\Delta\sigma$ 值的变化较小, 基本趋于稳定.

3.3 管中间原子的 σ_{iso} 和 $\Delta\sigma$ 随着管长的变化

根据前面的研究, 为了进一步研究 SiO_2 纳米管的尺寸效应, 对纳米管层数为 $n=3, 4, 5, 6, 9, 12, 15$ 七个结构(对应于从短到长的纳米管结构), 取各个结构纳米管中间一层上原子的 σ_{iso} 和 $\Delta\sigma$ 值, 研究其随

图5 3MR15L结构中硅原子、层内氧原子和层间桥氧原子的 $\Delta\sigma$ 值随着纳米管位置的关系

Fig.5 Anisotropic chemical shielding tensor ($\Delta\sigma$) dependence of silicon, intra-layer oxygen, and inter-layer bridged oxygen atoms on nanotube's position for 3MR15L structure

图6 位于中间一层上的硅原子(a), 层内氧原子(b)和层间桥氧原子(c)的CS值随着纳米管长度的变化关系

Fig.6 Chemical shielding dependence of silicon (a), intra-layer oxygen (b), and inter-layer bridged oxygen (c) atoms in the middle layer on nanotube's length

着纳米管长度的变化情况, 由图6中可以看出, 当纳米管的长度较小时, 由于受到尺寸效应的影响比较大, 其管最中间一层上原子的 σ_{iso} 和 $\Delta\sigma$ 都较大或较小, 而随着纳米管长度的增加, 纳米管中间一层上各个原子的 σ_{iso} 值或 $\Delta\sigma$ 值逐步趋于稳定值, 这说明受到尺寸效应的影响基本可以忽略, 其值可作为更长的或无限长 SiO₂ 纳米管的理论值. 同时, 从图中可以看出, 自 SiO₂ 纳米管的层数为 6 起直至以后更长的纳米管, 其各个原子的 σ_{iso} 和 $\Delta\sigma$ 值的变化幅度很小, 基本趋于稳定, 这表明其管中间层原子受到尺寸效应的影响很小基本可以忽略. 因此, 在我们的研究方法和基组条件下, 选择有限长 SiO₂ 纳米管模型研究问题时, 为了避免尺寸效应的影响, 选择 SiO₂ 纳米管模型的层数应当不小于 6 层.

4 结 论

首先, 利用原子的 NMR 参数可以研究纳米管结构的尺寸效应, 这为研究其它纳米材料的尺寸效应提供了一种新的研究方法和思路. 其次, 通过研究不同基组的 ²⁹Si 原子的 NMR 参数值, 发现基组的选择对于 NMR 参数结果的影响很大, 要计算得到准确的 NMR 参数, 必须选择较大的基组. 接着, 通过原子的 NMR 参数与 SiO₂ 纳米管长度(层数)的变化关系, 发现在 SiO₂ 纳米管两端附近, 由于边界效应的影响, 各原子的 NMR 参数值变化很大, 在 SiO₂ 纳米管的中间区域各原子的 NMR 参数值变化幅度很小基本趋于稳定. 这一结果提示在模拟无限长纳米管结构的掺杂或缺陷等行为时, 为了避免边界效应的影响, 我们应该选择足够长的纳米管在中间区域进行研究. 同时, 通过研究各个结构中间一层原子的 NMR 参数值与纳米管长度的关系, 可以看出当 SiO₂ 纳米管结构的层数从 6 开始直至以后更长的纳米管, 其各个结构中间一层原子的 σ_{iso} 和 $\Delta\sigma$ 值的变

化幅度都很小, 基本趋于稳定. 因此如果想要更为准确地预测更长或无限长 SiO₂ 纳米管结构的理论值, 我们可以选取最大的基组计算合理长度的纳米管结构(在本文中, 最大基组为 6-311G++(2df,2pd), 合理长度的 SiO₂ 纳米管结构为 3MR6L), 然后用其最中间一层上原子的理论计算值进行预测, 这样不仅可以节约大量的时间, 并且也可以比较精确地预测无限长纳米管的 NMR 参数值.

致谢: 感谢兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室提供计算资源(CMMM).

References

- (1) Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56.
- (2) Lee, J. B.; Lee, S. C.; Lee, S. M.; Kim, H. J. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 436, 162.
- (3) Ding, H. M.; Shao, L.; Liu, R. J.; Xiao, Q. G.; Chen, J. F. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 290, 102.
- (4) Xiao, Q. G.; Tao, X.; Zhang, J. P.; Chen, J. F. *J. Mol. Catal. B-Enzym.* **2006**, 42, 14.
- (5) Mor, G. K.; Carvalho, M. A.; Varghese, O. K.; Pishko, M. V.; Grimes, C. A. *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 628.
- (6) Liang, J.; Ma, S. F.; Han, P. D.; Sun, C. Y.; Xu, B. S. *Rare Metal Mat. Eng.* **2005**, 34, 287.
- (7) Chen, W.; Mai, L. Q.; Xu, Q.; Peng, J. F.; Zhu, Q. Y.; Yu, H. *J. Inorg. Mater.* **2005**, 20, 65.
- (8) Chen, J.; Li, S. L.; Tao, Z. L. *J. Alloy. Compd.* **2003**, 356, 413.
- (9) Zhang, M.; Ciocan, E.; Bando, Y.; Wada, K.; Cheng, L. L.; Pirouz, P. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 491.
- (10) Niu, J.; Sha, J.; Zhang, N.; Ji, Y.; Ma, X.; Yang, D. *Physica E* **2004**, 23, 1.
- (11) Yu, D. P.; Hang, Q. L.; Ding, Y.; Zhang, H. Z.; Bai, Z. G.; Wang, J. J.; Zou, Y. H.; Qian, W.; Xiong, G. C.; Feng, S. Q. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 3076.
- (12) Pan, Z. W.; Dai, Z. R.; Ma, C.; Wang, Z. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1817.
- (13) Bodaghi, A.; Mirzaei, M.; Seif, A.; Giah, M. *Physica E* **2008**,

- 41, 209.
- (14) Mirzaei, M.; Nouri, A. *J. Mol. Struct.-Theochem* **2010**, 942, 83.
- (15) Mirzaei, M.; Seif, A.; Hadipour, N. L. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 461, 246.
- (16) Nouri, A.; Mirzaei, M. *J. Mol. Struct.-Theochem* **2009**, 913, 207.
- (17) Zurek, E.; Pickard, C. J.; Autschbach, J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 4117.
- (18) Xu, C.; Cao, J.; Zhu, L. F.; Gao, C. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2006**, 22, 451. [徐 灿, 曹 娟, 朱莉芳, 高晨阳. 物理化学学报, **2006**, 22, 451.]
- (19) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- (20) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- (21) Wolinski, K.; Hinton, J. F.; Pulay, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251.
- (22) Lipton, A. S.; Ellis, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9192.
- (23) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* *Gaussian 03*, Revision C.02; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (24) Helgaker, T.; Jaszunski, M.; Ruud, K. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 293.
- (25) Dong, W. J.; Li, W. J.; Yu, K. F.; Krishna, K.; Song, L. Z.; Wang, X. F.; Wang, Z. C.; Coppens, M. O.; Feng, S. H. *Chem. Commun.* **2003**, 1302.
- (26) Trong, O. D.; Kaliaguine, S. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2002**, 41, 1036.