

THF-FER 沸石的系列研究 · 晶体结构稳定性

周伟正 林德昌 郭娟 龙英才*

(复旦大学化学系 分子催化和新材料实验室 上海 200433)

摘要 四氢呋喃(THF)- Na_2O - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O 体系水热合成的 THF-FER 沸石,经酸交换-焙烧脱 THF()或焙烧脱 THF-酸交换()的不同方式处理,均可制得低钠 H-FER 沸石.经 XRD, ^{27}Al 与 ^{29}Si MAS NMR,低温氮吸附等表征证明,通过 1273 K 高温的热处理和 1073 K 饱和水蒸气下的水热处理, H-FER 沸石骨架保持高度稳定.在高温水蒸气作用下, Si(2Al) 容易从骨架上脱离,而 Si(1Al) 则保持相对稳定.以()方式处理,制备的 H-FER 沸石在水热条件下易产生较多的硅羟基缺陷.经高温热和水热处理后, H-FER 沸石孔道结构基本保持完美、开放.

关键词 FER 沸石, 四氢呋喃, 结构稳定性, 水热处理, 固体核磁共振

Studies on THF-FER Zeolite · Stability of Crystal Structure

ZHOU, Wei-Zheng LIN, De-Chang GUO, Juan LONG, Ying-Cai*

(Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract THF-FER (ferrierite) zeolite was synthesized in the reactant system of tetrahydrofuran (THF)- Na_2O - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O . H-FER with very low content of sodium was prepared by two means, ion-exchange-detemplate by calcination () and detemplate by calcination-ion-exchange (). The structural stability and the effect of de-aluminum in the framework of H-FER zeolite were investigated by XRD, ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR as well as the adsorption of nitrogen at 77 K. The framework of H-FER zeolite exhibits very high stability, even calcined at 1273 K for 2 h and treated at 1073 K for 10 h in air flow saturated with water vapor. The H-FER zeolite prepared by means of () includes the treatment with saturated water vapor at high temperature, Si(2Al) in the framework of H-FER zeolite was easily removed from the framework, whereas the content of Si(1Al) was relatively unchanged. The perfection and the opening of the porous structure for H-FER zeolite still remain after thermal and hydrothermal treatment at high temperature.

Keywords FER zeolite, tetrahydrofuran, structure stability, hydrothermal treatment, ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR

沸石分子筛是一类骨架具有规则孔道或笼结构的无机晶体材料.良好的结构稳定性、催化活性及选择性,使其成为原油精炼和石油化工领域重要的催化剂^[1].到目前为止,自然界中发现的与人工合成的沸石分子筛共有 200 多种拓扑结构,然而,其中仅有很少一部分得到工业化应用(如 LTA, FAU, MOR, MFI, FER 和 BEA 等)^[1,2].一个新结构沸石,从合成、确定结构、发现其优良的催化性能,到最终产业化,是

一个漫长而又代价昂贵的过程.众所周知,石油化工上很多催化反应都经历了高温以及水蒸气处理,在此条件下,沸石分子筛会发生骨架脱铝,甚至结构坍塌,使其失去催化剂活性.因此,沸石分子筛的结构稳定性直接影响到它的催化活性和选择性^[3],是关系到沸石分子筛能否应用于工业的重要因素. FER 沸石以其特有的孔道结构,对很多催化反应都表现出了优良的催化性能,譬如:烷烃裂化和烯烃异构

* E-mail: yclong@fudan.edu.cn

Received July 15, 2002; revised September 19, 2002; accepted October 30, 2002.

国家自然科学基金(No. 20073010)及教育部博士点基金资助项目.

化^[4,5]等. 特别是对 $C_4 \sim C_7$ 烯烃骨架异构化反应^[5], 在活性、稳定性及选择性等方面性能优异. 而异构烯烃是无铅汽油添加剂甲基叔丁基醚(MBTE)和人造橡胶的主要合成原料之一^[6], 国外已经实现产业化. 该沸石原系天然矿物^[7], Plank 等在 1977 年首次用有机碱作为结构导向剂合成了它^[8]. 迄今为止, 据国外专利报道, 可以用来合成 FER 沸石的有机模板剂大约有 30 多种^[9], 大部分为含氮的有机物, 其毒性较大, 价格较高. 最近, 我们采用四氢呋喃(THF)为模板剂成功合成了 FER 沸石, 即 THF-FER^[4], 并申请了发明专利^[10]. THF 毒性较有机胺类低, 价格便宜, 易于回收, THF-FER 的制备不失为一种新颖的绿色合成路线, 以期有工业应用前景.

FER 沸石的骨架结构, 沿[001]方向和[010]方向分别为十元环直孔道(0.42 nm × 0.54 nm)与八元环直孔道(0.35 nm × 0.48 nm), 和十元环相平行的六元环孔道与八元环孔道相交形成一个椭球状的小笼, 即所谓 FER 笼^[11]. 无机反应物体系中合成的 K-Na-FER 和有机胺(或季铵盐)反应体系中合成的 FER, 晶体形貌不同^[12,13]. 其离子交换行为, 如交换程序、交换次数, 因阳离子种类及其在沸石孔道中的位置差异而明显不同. 交换后, 得到 H-FER 沸石的热与水热稳定性、吸附性质等品质因素相差很大^[12,13], 直接关系到其在催化反应中的应用价值. THF 是中性分子, 因此, 以 THF 为模板剂合成得到的 FER 沸石实际上是 Na 型沸石. 显然, THF 和 Na^+ 在沸石孔道中的位置及其与骨架的相互作用, 决定了 THF-FER 沸石特殊的脱模板剂处理方法和离子交换行为. 并由此影响处理和交换后 FER 沸石的热与水热稳定性、吸附及催化等重要性质, 决定沸石在工业上的实际应用价值. 为此, 本课题组将在前期合成研究的基础上^[4,14,15], 进一步系统研究 THF-FER 沸石的结构稳定性、模板剂位置及其与骨架的相互作用、晶体形貌及微结构和吸附及催化性能等. 其研究结果将作为系列研究分期陆续发表.

本文主要采用 XRD, ^{27}Al 与 ^{29}Si MAS NMR 等手段, 研究经不同处理后的 THF-FER 沸石的热稳定性和水热稳定性. 结合低温氮吸附, 讨论不同处理方式对 THF-FER 沸石骨架稳定性和孔道结构的影响.

1 实验

1.1 样品制备

合成原料: 硅溶胶 [$w(SiO_2) = 25.76\%$, $w(Na_2O) = 0.27\%$, 青岛海洋化工厂], 硫酸铝 [$w(Al_2O_3) = 7.32\%$, $w(H_2O) = 75.5\%$, 上海复兴新型材料厂], 四氢呋喃(分析纯, 上海菲达工贸有限公司)、氢氧化钠(化学纯, 上海菲达工贸有限公司)、蒸馏水.

THF-FER 沸石合成方法详见文献[4]: 反应物摩尔配比为: $n(THF) : n(Na_2O) : n(SiO_2) : n(Al_2O_3) : n(H_2O) = 0.5 : 0.1 : 1 : 1 : 0.05 : 20$. 以放大合成为例, 分别称取硅溶胶 839.7 g, 硫酸铝 253.7 g, 氢氧化钠 69.7 g, 四氢呋喃 129.8 g 和蒸馏水

400 g, 混合搅拌均匀, 封入 1.25 L 不锈钢反应釜内. 置于 (473 ± 2) K 烘箱中水热晶化 2 ~ 4 d. 产物经过滤、洗涤后于 353 K 烘箱内烘干, 得样品 A (Na-THF-FER) 230 g. 样品 A 在 368 K 下酸交换 3 h (0.5 mol L^{-1} HCl, 固液比为 1 : 20), 得样品 B (H-THF-FER); 样品 A 在空气气氛下, 823 K 下焙烧 6 h 得样品 C (Na-FER); 样品 B 在空气气氛下, 823 K 下焙烧 6 h 得样品 D (H-FER-1). 样品 C 在 368 K 下酸交换 3 h (0.5 mol L^{-1} HCl, 固液 W/W 为 1 : 20) 得样品 E (H-FER-2). 化学分析上述各样品, 其晶胞组成分别为: A: $Na_{2.80} Si_{33.09} Al_{2.91} O_{72} (THF)_{1.50}$; B: $Na_{0.16} H_{2.64} Si_{33.20} Al_{2.80} O_{72} (THF)_{1.45}$; C: $Na_{2.92} Si_{33.03} Al_{2.97} O_{72}$; D: $Na_{0.15} H_{2.01} Si_{33.84} Al_{2.16} O_{72}$; E: $Na_{0.15} H_{2.02} Si_{33.73} Al_{2.37} O_{72}$. 对样品 D 和 E, 分别在 873 K, 973 K, 1073 K, 1173 K 和 1273 K 焙烧 2 h, 获得 D 和 E 的热处理系列样品; 分别在 773 K, 1073 K 水热处理 2 h 和 10 h, 获得水热处理系列样品: D 系列 (D1, D2, D3, D4) 和 E 系列 (E1, E2, E3, E4).

1.2 结构表征

用 Philips SEM515 扫描电镜观察焙烧前后 THF-FER 晶粒的大小及形貌. 用日本理学 D-MAX/ θ -A 自动衍射仪摄取 X 射线粉末衍射谱, 进行物相鉴定, 同时测定样品的相对结晶度. 条件为: Cu K 辐射, 管压 30 kV, 管电流 20 mA, 扫描范围: $5^\circ \sim 35^\circ$, 扫描速度: $16 (^\circ)/\text{min}$. 取 THF-FER 的 XRD 谱图中最强的 5 个峰 ($2\theta = 9.45^\circ, 22.50^\circ, 23.73^\circ, 25.32^\circ, 25.83^\circ$) 强度之和, 作为 THF-FER 系列样品结晶度的半定量指标. 以所有样品中结晶度最高的样品 D3 为 100%, 然后计算其余样品的相对结晶度.

用德国 Bruker 公司的 MSL-300 核磁共振波谱仪, 测定样品的 ^{29}Si MAS NMR 和 ^{27}Al MAS NMR 谱. ^{29}Si MAS NMR 的共振频率 59.631 MHz, 魔角转子转速 3.4 kHz, 射频场功率 50 Hz, 脉冲宽度 5.0 μs (相当于 $\pi/2$), 循环时间 12 s, 用 Q_8M_8 作为二级定标; ^{27}Al MAS NMR 的共振频率 78.205 MHz, 魔角转子转速 10.0 kHz, 射频场功率 50 Hz, 脉冲宽度 5.0 μs (相当于 $\pi/2$), 循环时间 1 s, 参比为 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

用 Micromeritics ASAP 2000 仪, 在 77 K 液氮温度下, 测定样品的低温氮吸/脱附等温线. 通过计算得到样品的微孔容积和 langmuir 表面积.

2 结果与讨论

2.1 酸交换、焙烧处理对沸石结构稳定性的影响

合成的 THF-FER 为片状晶体, 约 $3 \mu m \times 2 \mu m$, 厚度为 100 ~ 200 nm (见图 1a). 焙烧后样品 Na-FER (见图 1b) 依然为片状晶体, 没有发现晶体碎屑, 说明焙烧除去模板剂并不破坏 FER 沸石的晶形.

图 2 是不同处理条件下样品的 XRD 谱图, 酸交换和焙烧都会使样品的结晶度提高 2% 左右, 经过这两步处理可以使样品的结晶度提高 4%. 合成样品 (见图 2a) 的基线平坦, 处理前后结晶度变化不大, 这说明合成的 THF-FER 结晶度很高. 在扫描电镜 (见图 1a) 照片中看不到无定形, 也证明了

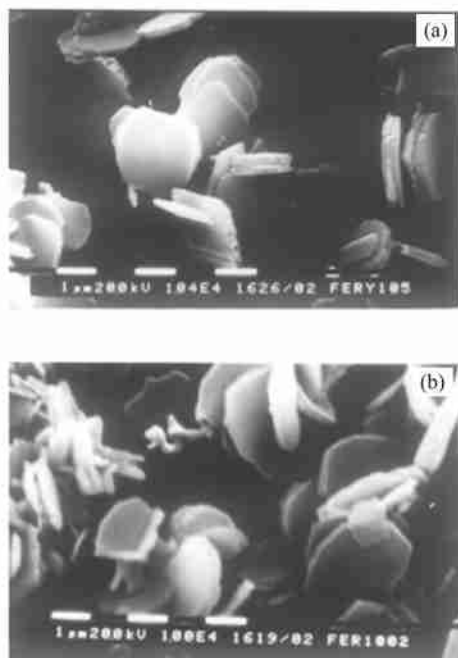


图1 焙烧前、后 THF-FER 沸石的 SEM 照片

Figure 1 The SEM photos of THF-FER samples before and after calcination

a—sample A, Na-THF-FER; b—sample C, Na-FER

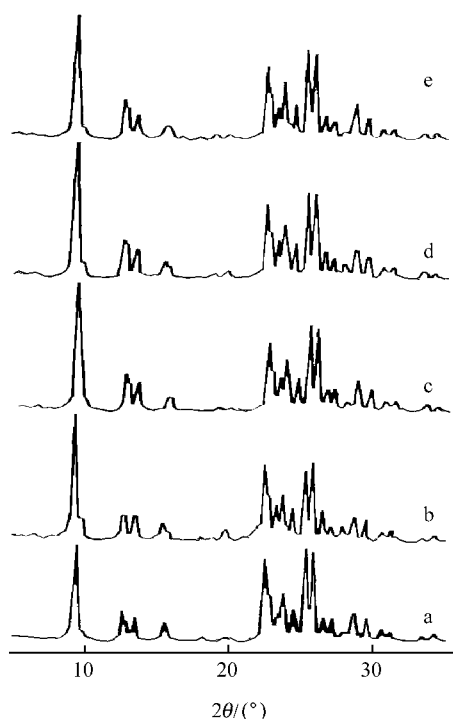


图2 THF-FER 系列样品的 XRD 图谱

Figure 2 The XRD patterns of THF-FER samples

a—sample A, Na-THF-FER; b—sample B, H-THF-FER; c—sample C, Na-FER; d—sample D, H-FER-1; e—sample E, H-FER-2

这一点, ^{27}Al MAS NMR 谱表明:酸交换和焙烧对骨架铝的位置($\delta_{\text{Al}} 54.5$)几乎没有影响.合成的 THF-FER(样品 A)和只焙烧的样品 C 没有产生非骨架铝,经酸处理的样品 B, D 和 E 非骨架铝($\delta_{\text{Al}} 0$)含量分别为 1.30%, 8.07% 和 3.44%.很显然阳离子 Na^+ 的存在,对处理时保持沸石骨架铝的稳定有利,与文献[13]报道的 K-Na-FER 相似.

2.2 H-FER 沸石的热稳定性和水热稳定性

2.2.1 骨架稳定性

H 型沸石通常直接用于固体酸催化反应,其热与水热稳定性对实际应用至关重要.样品 D 和 E 是焙烧和酸交换处理顺序不同得到的两种 H-FER 沸石样品,图 3 是它们在不同的温度下热处理后的 XRD 谱.随着焙烧温度的上升,样品 D 和 E 的结晶度都有所提高.对样品 D, 1073 K 处理后,结晶度最高,达到近 100%;样品 E,在 973 K 处理后,结晶度最高,可达 95.19%. 总体上看,即使在 1273 K 下焙烧 2 h,两种 H-FER 样品的骨架结构依然保持完好.特别是样品 D,在高温(1073 K 以上)处理条件下,其结晶度高于样品 E.

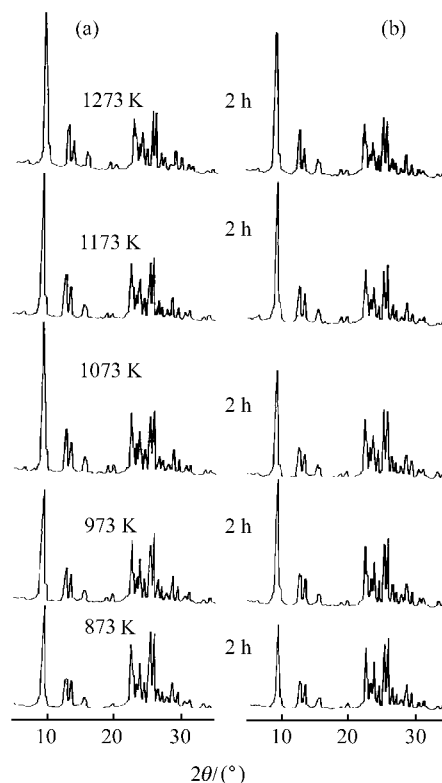


图3 不同温度处理 H-FER 样品的 XRD 图谱

Figure 3 The XRD patterns of H-FER samples calcinated at different temperature

(a) sample D, H-FER-1; (b) sample E, H-FER-2

图 4 是不同水热处理条件下, D 系列样品和 E 系列样品的 XRD 谱. E 系列的结晶度明显低于 D 系列,而且也略低于 E 原样的结晶度.这可能是由于骨架脱铝,造成一部分晶体的局部结构被破坏.但同样是骨架脱铝,对先交换后焙烧的样品 D,骨架脱铝并没有破坏样品的骨架结构,结晶度反而

有较大提高,都在 96 % 以上. 这一现象非常有趣. 从 D 和 E 系列样品的²⁷Al MAS NMR 谱可以得到骨架脱铝的一些信息,扣除样品 D 和 E 原样中的非骨架铝,表 1 给出了因水热处理而脱掉的非骨架铝含量. 与样品 D 相比,样品 E 更容易脱铝,从而导致骨架结构被部分破坏,这可能是造成 E 系列样品相对结晶度较低的主要原因. 在 1073 K 水热处理 10 h, 样品 D 有 8 % 左右的非骨架铝产生. 结合其 XRD 谱(见图 4a),可知,虽然水热处理也会使样品 D 骨架脱铝,但由于脱铝量较小,并没有造成骨架结构的坍塌. 实验结果表明,样品 D 具有良好的水热稳定性,而样品 E 则水热稳定性略差. 一般情况下,水热处理的温度越高,时间越长,脱掉的非骨架铝越多. 表 1 中有些数据出现了反常,即处理时间越长反而非骨架铝越少. 这主要是由于在高温水热条件下,一部分六配位非骨架铝(Al^{VI})转变成四配位非骨架铝(Al^{IV}),骨架铝为 Al^{IV} [16]. 至于 773 K 水热处理 2~10 h,样品 E 中的非骨架铝含量由 2.26 % 升高到 4.98 %,则可能是由于样品 E 中存在较多的结构缺陷,在水热处理过程中,骨架脱铝生成六配位非骨架铝的速度,大于六配位非骨架铝转变成四配位非骨架铝的速度.

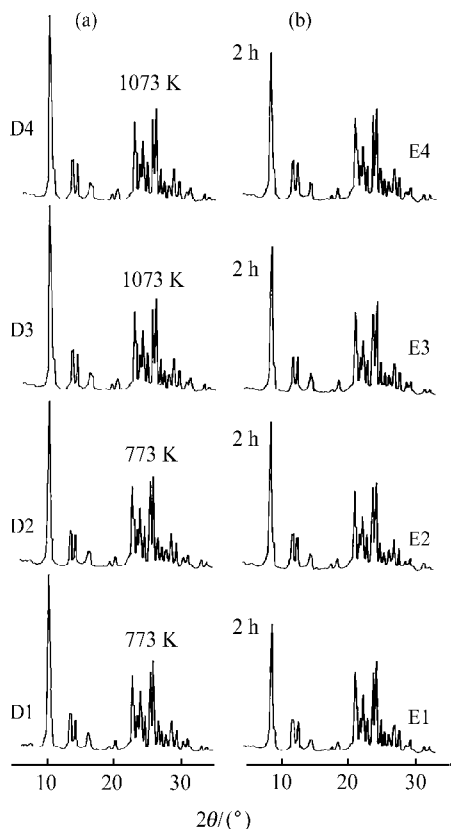


图 4 不同水热处理 H-FER 样品的 XRD 图谱

Figure 4 The XRD patterns of H-FER samples after hydrothermal treatment at different temperature and different time

(a) sample D, H-FER-1; (b) sample E, H-FER-2

2.2.2 骨架铝的稳定性

图 5 为水热处理 D 和 E 系列样品的²⁹Si MAS NMR 谱.

$\delta_{\text{Si}98}$, $\delta_{\text{Si}103}$ 和 $\delta_{\text{Si}106}$ 左右的共振峰分别为 $\text{Si}(2\text{Al})$, $\text{Si}(\text{OH})$ 和 $\text{Si}(1\text{Al})$, 而 $\delta_{\text{Si}110}$, $\delta_{\text{Si}112}$, $\delta_{\text{Si}115}$ 左右的共振峰是处在不同结晶学位点上的 $\text{Si}(0\text{Al})$. 通过谱线拟合可以获得不同状态骨架 Si 的含量,以及样品的骨架硅铝比(见表 2). 很显然,酸处理可降低 $\text{Si}(2\text{Al})$ 的含量,使整个骨架的硅铝比从原样的 14.5 上升到 18 左右. 水热处理也会造成骨架脱铝,提高 H-FER 的骨架硅铝比. 1073 K 水热处理样品 D3, D4, E3 和 E4, 其 $\text{Si}(2\text{Al})$ 含量继续下降,当水热处理 10 h 时, $\text{Si}(\text{OH})$ 全部消失,而 $\text{Si}(1\text{Al})$ 含量变化不大,整个骨架硅铝比由 18 上

表 1 不同水热处理 H-FER 样品的非骨架铝百分含量

Table 1 The contents of extra framework Al of H-FER samples after hydrothermal treatment at different temperature and different time

T/K	t/h	Extra framework Al/ %	
		D	E
773	2	3.48	2.26
773	10	1.15	4.98
1073	2	8.41	10.79
1073	10	8.20	6.72

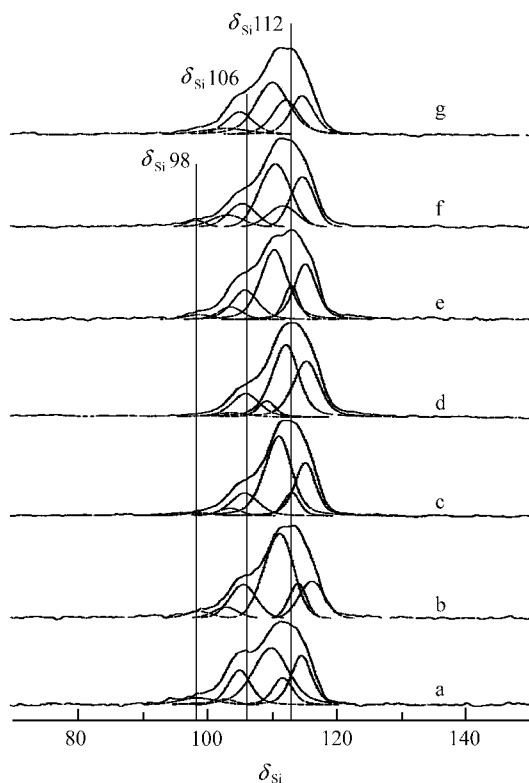


图 5 THF-FER 和不同水热处理过的 H-FER 样品的²⁹Si MAS NMR 图谱

Figure 5 The ²⁹Si MAS NMR spectra of THF-FER and H-FER samples after hydrothermal treatment at various conditions
a—sample A, Na-THF-FER; b—sample D, H-FER-1; c—sample D3, H-FER-1, 1073 K/2 h; d—sample D4, H-FER-1, 1073 K/10 h; e—sample E, H-FER-2; f—sample E3, H-FER-2, 1073 K/2 h; g—sample E4, H-FER-2, 1073 K/10 h

表2 THF-FER 系列样品中不同状态的 Si 含量与骨架硅铝比

Table 2 The content of Si at various coordination and the Si/Al ratio in the framework of THF-FER samples

	Si (%) or Si/Al ratio						
	A	D	D3	D4	E	E3	E4
Si/Al	14.5	17.8	22.3	27.4	18.0	22.5	28.5
Si (2Al)	5.54	2.83	1.93	0	2.96	2.31	0
Si (1Al)	16.58	16.76	14.07	14.58	16.28	13.2	14.04
Si (OH)	2.39	4.75	3.76	3.28	6.29	7.62	6.83
Si (0Al)	75.49	75.66	80.23	82.17	74.66	76.85	79.13

升到 28 左右。值得注意的是, E 系列样品的 Si (OH) 含量是系列样品的 2 倍左右, 说明 E 系列样品存在较多的结构缺陷, XRD 结果也证明 E 系列样品结晶度较低。²⁹ Si MAS NMR 的结果与²⁷ Al MAS NMR 的结果也是一致的, 水热处理脱去的主要是 Si (2Al), 而具有强酸位的 Si (1Al) 基本保持, 这对该沸石的催化应用十分有利。

2.3 孔道结构

THF-FER 系列样品的 Langmuir 表面积和微孔容积见表 3。因为, 四氢呋喃为中性分子, 合成的 THF-FER 孔道中还存在平衡骨架的阳离子 Na⁺, 它们占据了沸石分子筛孔道的大部分空间。

表3 THF-FER 系列样品的 Langmuir 表面积和微孔容积

Table 3 The Langmuir surface area and micropore volume of THF-FER samples

	Langmuir surface area/ (m ² g ⁻¹)	Micropore volume/ (cm ³ g ⁻¹)
A	194.8	0.064
B	221.1	0.070
C	345.4	0.115
D	450.7	0.148
E	410.1	0.134
D4	384.7	0.121
E4	367.2	0.118

从表中可以看出, 原样 A 的 Langmuir 表面积和微孔容积都是最小的, 两者都不到样品 D 的一半。酸交换后, 平衡骨架的阳离子变成 H⁺, 但由于绝大部分的四氢呋喃分子依然留在沸石分子筛的孔道中, 样品 B 的 Langmuir 表面积和微孔容积提高幅度不大。焙烧后的样品 C, 由于除去了模板剂分子, Langmuir 表面积和微孔容积都大幅度增加, 达到 345.4 m²/g 和 0.115 cm³/g, 与 KNa-FER 相近^[13]。样品 D 和 E 都是除去了模板剂的 H-FER, 具有最为开放的孔道结构。样品 D 的 Langmuir 表面积和微孔容积分别为 450.7 m²/g 和 0.148 cm³/g, 与骨架完美的全硅单晶 FER^[17] 相比, Langmuir 表面积略大、微孔容积几乎相同, 证明 D 样品孔道开放、骨架结构基本完美。E 样品的 Langmuir 表面积和微孔容积相对较低, 分别为 410.1 m²/g 和 0.134 cm³/g, 与全硅单晶 FER 相近, 这表明 E 样品具有开放的孔道结构。1073 K 水热处理 10 h 后, 样品

D 和 E 的 Langmuir 表面积与微孔容积略有下降。这说明经过高温水热处理后, H-FER 的孔道结构依然保持完美开放。

3 结论

焙烧和酸交换的处理顺序不同, 可以得到两种 H-FER 样品。XRD, NMR 及低温氮吸附的研究结果表明, H-FER 孔道结构开放, 其骨架具有良好的热稳定性和水热稳定性, 不同处理方式的 H-FER 的性能略有差异。先交换后焙烧的 H-FER, 结构缺陷较少, 其骨架完美。水热处理过程中主要脱去的是 Si (2Al), 而具有强酸位的 Si (1Al) 基本保持。

References

- Naber, J. E.; De Jong, K. P.; Stork, W. H. J.; Kuipers, H. P. C. E.; Post, M. F. M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 2197.
- Chung, S. Y.; Oh, S.-H.; Kim, M. H.; Nam, I.-S.; Kim, Y. G. *Catalysis Today* **1999**, *54*, 521.
- Armor, J. N.; Farris, T. S. *Appl. Catal. B* **1994**, *4*, L11.
- Guo, G.-Q.; Sun, Y.-J.; Long, Y.-C. *Chem. Commun.* **2000**, *19*, 1893.
- Mooiweer, H. H.; De Jong, K. P.; Kraushaar-Czarnetzki, B.; Stork, W. H. J.; Krutzen, B. C. H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 2327.
- Morris, R. E.; Weigel, S. J.; Henson, N. L.; Janicke, L. M.; Chmelka, B. F.; Cheetham, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11849.
- Fjellvag, H.; Lillerud, K. P.; Norby, P.; Sorby, K. *Zeolites* **1989**, *9*, 152.
- Plank, C. J.; Rosinski, E. R.; Bubin, M. K. *US 4 016 245*, **1977** [*Chem. Abstr.* **1977**, *86*, 178180x].
- Guo, G.-Q.; Long, Y.-C. *Adv. Chem. Ind.* **2000**, *6*, 16 (in Chinese).
(郭国清, 龙英才, 化工进展, **2000**, *6*, 16.)
- Long, Y.-C.; Guo, G.-Q. *Chin. Patent 00 111 893*, **2000**.
- Vaughan, P. A. *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 983.
- Ma, M.-H.; Jiang, H.-W.; Long, Y.-C.; Sun, Y.-J. *Acta Chim. Sinica* **1998**, *56*, 405 (in Chinese).

- (马明华, 姜慧文, 龙英才, 孙尧俊, 化学学报, **1998**, 56, 405.)
- 13 Long, Y.-C. ; Ma, M.-H. ; Sun, Y.-J. ; Jiang, H.-W. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2000**, 37, 103.
- 14 Qian, B. ; Guo, G.-Q. ; Wang, X.-Q. ; Sun, Y.-J. ; Zeng, Y. ; Long, Y.-C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 4164.
- 15 Qian, B. ; Wang, X.-Q. ; Guo, G.-Q. ; Song, M.-Y. ; Shi, L. ; Sun, Y.-J. ; Zeng, Y. ; Long, Y.-C. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59, 350.
- (钱斌, 王喜庆, 郭国清, 宋茂莹, 石磊, 孙尧俊, 龙英才, 化学学报, **2001**, 59, 350.)
- 16 Long, Y.-C. ; Song, M.-Y. ; Sun, Y.-J. ; Wu, T.-L. ; Wang, L.-P. ; Fei, L. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 1647.
- 17 Qian, B. ; Sun, Y.-J. ; Long, Y.-C. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59, 235.
- (钱斌, 孙尧俊, 龙英才, 化学学报, **2001**, 59, 235)

(A0207135 SHEN, H.)