

四苯基卟啉质子化结构变化的理论研究*

马思渝 岳亲姣 李宗和

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

摘要 用半经验的 AM1 MO 方法, 进行合理的对称性限制, 计算了一类重要的卟啉衍生物——四苯基卟啉(TPPH₂)及其质子化二酸(TPPH₄²⁺)的构型, 并通过结构分析, 电荷布居分析和前线轨道分析, 讨论了质子化过程中的构型变化以及这种变化对分子堆积可能带来的影响.

关键词 四苯基卟啉 质子化作用 构型变化 AM1 计算 分子堆积

卟啉衍生物的四吡咯环结构及不同位置的取代基对嵌入并堆积在 DNA 螺旋具有高选择性, 而质子化诱导引起的构型变化是影响分子堆积的重要因素. 因为分子的适当堆积可以稳定 DNA 螺旋结构, 抑制端粒(telomere) 酶活性, 这不仅可能发展新结构类型的抗癌药物, 还可能区分四联体螺旋 DNA 的类型^[1]. 因此, 了解这种变化成为实验和理论工作者长期关注的课题. 在过去几十年中, 理论工作者对卟啉衍生物做过大量研究, 但直到 90 年代, 随着计算机技术和理论方法的改进, 才出现了对其结构认识的革命性突破, 第一次得到与实验一致的理论模拟的结果^[2]. 正是在这样的背景下, 本文选择一类重要的卟啉衍生物——四苯基卟啉(TPPH₂)及其质子化二酸(TPPH₄²⁺), 考察其质子化过程中的构型变化, 以及这种变化对分子性质和分子堆积可能带来的影响.

1 计算方法

对于含有较多原子数目的目标分子, 为了考察其质子化过程中构型的相对变化, 采用半经验的 AM1 方法^[3], 但进行合理的对称性限制. 因为 TPPH₂ 的卟吩骨架具有 D_{2h} 构型^[2], 当自由旋转的 4 个苯环与分子平面垂直时, 还有可能保持这种构型, 作为对比, 这是一种假想的理想构型. 一旦苯环偏离这个角度, 由于分子平面对称性的消失, 卟吩骨架会退化到 C_{2v}, 整个分子也呈 C_{2v} 对称性^[4]. 对于 TPPH₄²⁺, 苯环的任意旋转都不会影响卟吩骨架以及整个分子的 D_{2d} 对称性^[5]; 但是在酸性溶液中, 由于环内 H 原子与溶液质子的快速交换作用, 存在一个动态平衡的 D_{4h} 理想构型^[6,7], 当然, 这里仍然假设苯环与卟吩骨架平面垂直. 对这些构型进行 Berny 梯度^[8]优化, 并进行布居分析. 计算使用 GAUSSIAN 94 程序^[9], 在 PII-300 计算机上完成.

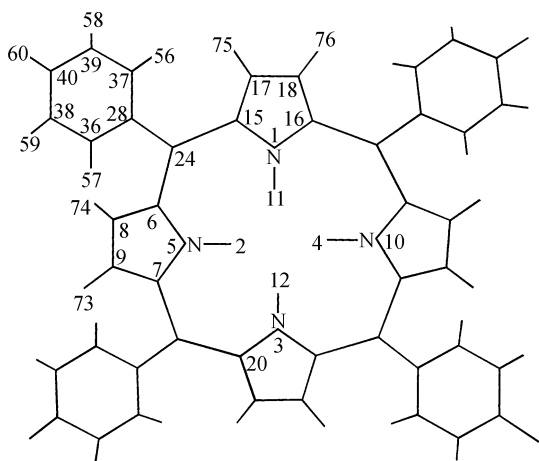
2 结果和讨论

2.1 TPPH₂ 及 TPPH₄²⁺ 的结构

TPPH₂ 的 D_{2h} 构型的主轴 (C₂) 为过分子中心且垂直于卟吩平面的直线, 两个垂直于主轴

1999-09-03 收稿, 1999-11-11 收修改稿

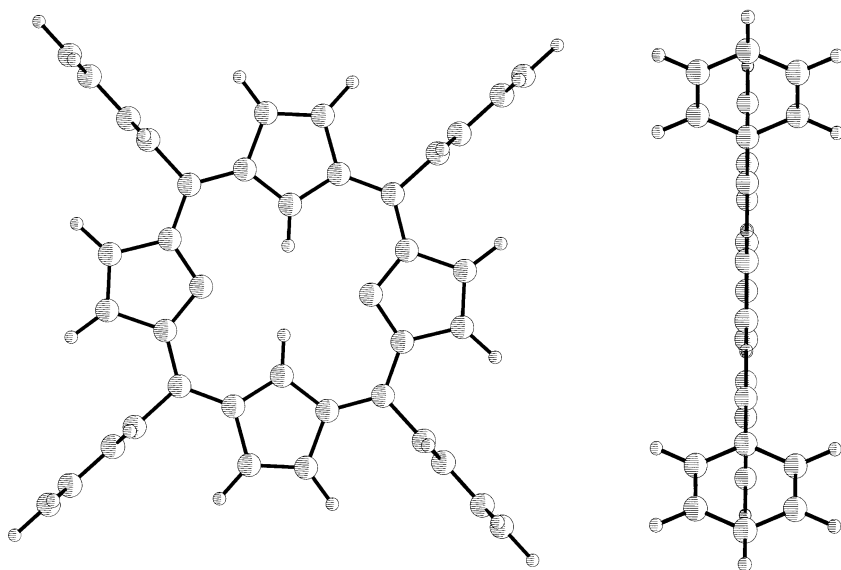
* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 29773007)

图 1 TPPH₂ 和 TPPH₄²⁺ 的原子标号

的 C_2 轴为环内过 H—H 和 N—N 的直线, s_h 即分子平面, 苯环与分子平面垂直. 其构型参数见表 1~3(原子标号见图 1), 构型图见图 2.

由于苯环的自由旋转, 一般情况下 s_h 面消失, 这就是 TPPH₂ 的 C_{2v} 构型. 计算表明, 苯环与卟吩骨架的夹角为 62° , 主轴不变, 两个 s_v 为过主轴并过环内 H—H 和 N—N 直线的平面. 由于苯环的自由调整, C_{2v} 构型的能量比 D_{2h} 构型降低了 3.6 kJ/mol. 其构型参数见表 1~3, 构型图见图 3.

质子化后, 由于环内增加了两个 H 原子, 并且由于相邻 H 之间的空间位阻效应,

图 2 TPPH₂ 的 D_{2h} 构型及侧面图

大环上 4 个吡咯环象刚性转子一样交替上下倾斜而脱离分子平面, 其旋转角度为 11.9° , 与 TPPH₂ 相应的苯环旋转二面角为 71.9° . 分子主轴不变, 垂直于主轴的两个 C_2 轴为 C_m (大环上连接两个吡咯环的 C) 的对角线, 平分这两个 C_2 轴夹角的两 s_d 为过主轴并过环内相对的 H—H 直线的平面. 显然, 主轴也是一个 S_4 轴. 构型参数见表 1~3, 构型图见图 4.

令人感兴趣的是, 从以上 3 种构型的侧面图可看出, 由 D_{2h} 到 C_{2v} 的变化, 由于苯环的旋转, 它开始变成碗状; 进一步从 C_{2v} 到 D_{2d} , 这种碗状特征更明显了, 主要表现在卟吩骨架也略呈弯曲. 这无疑为分子堆积 (Aggregate) 提供了重要信息.

一般认为, TPPH₄²⁺ 上的吡咯环脱离分子平面对分子堆积是不利的, 实际上, 由于 S_4 轴的出现, 它具有对称中心, 其形状反而有利于有序的堆积. 如果 N 上的 H 原子存在与溶剂质子

快速交换的环境, 碗状堆积的分子聚集体做这种交换振动也是有利的.

表 1 TPPH₂ 和 TPPH₄²⁺ 的键长^{a)}

(单位: nm)

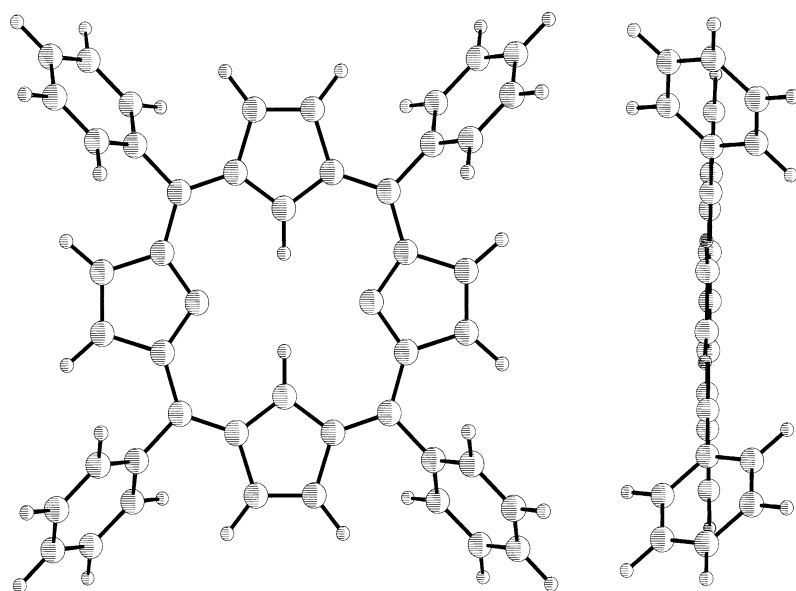
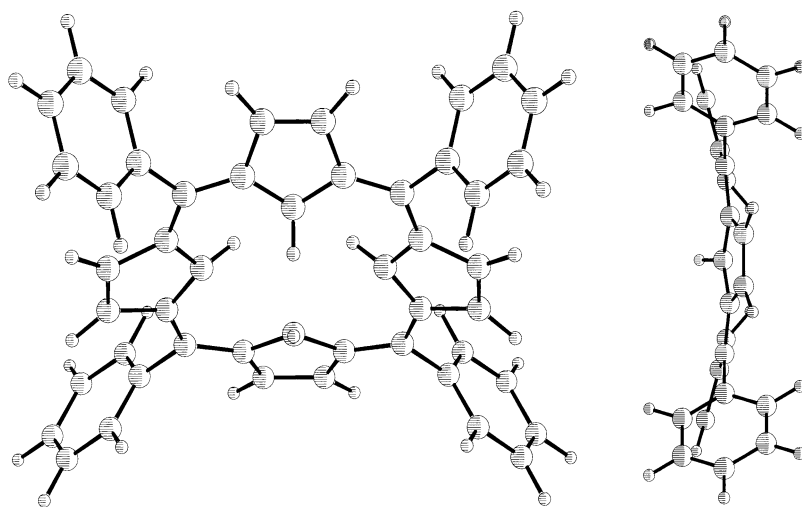
化学键	TPPH ₂ (D _{2h})	TPPH ₂ (C _{2v})	TPPH ₄ ²⁺ (D _{2d})	TPPH ₄ ²⁺ (D _{4h})	化学键	TPPH ₂ (D _{2h})	TPPH ₂ (C _{2v})	TPPH ₄ ²⁺ (D _{2d})	TPPH ₄ ²⁺ (D _{4h})
N ₅ -H ₂	0.099 3	0.099 3 (0.099)	0.099 5	0.097 1	C ₂₈ -C ₂₄	0.147 3	0.147 0 (0.150)	0.147 0	0.147 4
C ₆ -N ₅	0.139 4	0.139 4 (0.138)	0.141 2 (0.140)	0.139 8	C ₃₆ -C ₂₈	0.140 1	0.140 2 (0.138)	0.140 2	0.130 2
C ₈ -C ₆	0.146 5	0.146 4 (0.142)	0.145 6 (0.142)	0.146 5	C ₃₈ -C ₃₆	0.139 4	0.139 4 (0.139)	0.139 4	0.139 4
C ₉ -C ₈	0.137 9	0.137 9 (0.136)	0.138 6 (0.135)	0.138 7	C ₄₀ -C ₃₈	0.139 5	0.139 5 (0.138)	0.139 6	0.139 6
C ₁₅ -N ₁	0.137 8	0.137 9 (0.136)	0.141 2 (0.140)	0.139 8	H ₅₇ -C ₃₆	0.110 1	0.110 0 (0.103)	0.110 0	0.110 1
C ₁₇ -C ₁₅	0.149 1	0.149 0 (0.146)	0.145 6 (0.144)	0.146 5	H ₅₉ -C ₃₈	0.110 0	0.110 0 (0.110)	0.110 2	0.110 2
C ₁₈ -C ₁₇	0.136 6	0.136 6 (0.134)	0.138 6 (0.135)	0.138 7	H ₆₀ -C ₄₀	0.109 9	0.109 9 (0.101)	0.110 3	0.110 3
C ₂₄ -C ₆	0.140 1	0.140 2 (0.140)	0.140 4 (0.139)	0.140 8	H ₇₄ -C ₈	0.108 8	0.108 8 (0.102)	0.109 4	0.109 4
C ₂₄ -C ₁₅	0.140 2	0.140 3 (0.140)	0.140 4 (0.139)	0.140 8	H ₇₅ -C ₁₇	0.108 7	0.108 7 (0.101)	0.109 4	0.109 4

a) 括号中为相应的实验测定值^[10,11]表 2 TPPH₂ 和 TPPH₄²⁺ 的键角(°)^{a)}

键角	TPPH ₂ (D _{2h})	TPPH ₂ (C _{2v})	TPPH ₄ ²⁺ (D _{2d})	TPPH ₄ ²⁺ (D _{4h})	键角	TPPH ₂ (D _{2h})	TPPH ₂ (C _{2v})	TPPH ₄ ²⁺ (D _{2d})	TPPH ₄ ²⁺ (D _{4h})
∠ C ₆ N ₅ H ₂	125.1	125.0	120.6	123.9	∠ C ₂₈ C ₂₄ C ₁₅	118.0	118.2 (118)	117.7 (123)	116.2
∠ C ₆ C ₂₄ C ₁₅	124.8	124.7 (126)	124.6 (120)	127.6	∠ C ₃₆ C ₂₈ C ₂₄	120.2	120.4 (120)	120.1 (123)	119.9
∠ C ₇ N ₅ C ₆	109.9	109.9 (109)	108.6 (108)	112.1	∠ C ₃₇ C ₂₈ C ₃₆	119.5	119.3 (119)	119.9 (117)	120.0
∠ C ₈ C ₆ N ₅	107.1	107.1 (107)	107.5 (108)	105.4	∠ C ₃₈ C ₃₆ C ₂₈	120.1	120.2 (120)	119.9 (124)	119.8
∠ C ₉ C ₈ C ₆	108.0	107.9 (108)	108.1 (109)	108.6	∠ C ₃₈ C ₄₀ C ₃₉	119.9	119.8 (120)	119.8 (120)	119.9
∠ C ₁₅ N ₁ C ₁₆	107.2	107.2 (106)	108.6 (108)	112.1	∠ C ₄₀ C ₃₈ C ₃₆	120.2	120.2 (120)	120.2 (120)	120.2
∠ C ₁₇ C ₁₅ N ₁	109.8	109.7 (110)	107.5 (108)	105.4	∠ H ₅₇ C ₃₆ C ₂₈	119.8	119.6	120.3	120.4
∠ C ₁₈ C ₁₇ C ₁₅	106.6	106.7 (106)	108.1 (109)	108.6	∠ H ₅₉ C ₃₈ C ₃₆	119.8	119.8	119.8	119.8
∠ C ₂₄ C ₆ N ₅	127.1	127.2 (126)	126.2 (124)	127.2	∠ H ₆₀ C ₄₀ C ₃₈	120.1	120.1	120.0	120.0
∠ C ₂₄ C ₁₅ N ₁	126.7	126.8 (126)	126.2 (124)	127.2	∠ H ₇₄ C ₈ C ₆	123.2	123.3	123.4	123.2
∠ C ₂₈ C ₂₄ C ₆	117.1	117.2 (116)	117.7 (116)	116.2	∠ H ₇₅ C ₁₇ C ₁₅	123.6	123.7	123.4	123.2

a) 括号中为相应的实验测定值^[10, 11]表 3 TPPH₂(C_{2v})和 TPPH₄²⁺(D_{2d})的二面角(°)

二面角	TPPH ₄ ²⁺ (D _{2d})	TPPH ₂ (C _{2v})	二面角	TPPH ₄ ²⁺ (D _{2d})	TPPH ₂ (C _{2v})
∠ C ₇ C ₉ C ₈ C ₆	0.0	0.0	∠ C ₁₅ C ₂₄ C ₆ C ₈	-168.1	178.2
∠ C ₉ C ₈ C ₆ N ₅	1.86	0.0	∠ C ₁₇ C ₁₅ C ₂₄ C ₆	-168.1	178.2
∠ C ₈ C ₆ N ₅ H ₂	32.2	181.1	∠ C ₂₈ C ₂₄ C ₆ C ₈	11.9	-1.69
∠ C ₆ C ₂₄ C ₁₅ N ₁	11.0	-1.36	∠ C ₃₆ C ₂₈ C ₂₄ C ₆	-71.9	-62.0

图 3 TPPH₂ 的 C_{2v} 构型及侧面图图 4 TPPH₄²⁺ 的 C_{2d} 构型及侧面图

分析它们的构型参数, 特别是 TPPH₄²⁺ 相对 TPPH₂(C_{2v}) 的变化, 由于 S₄ 轴的出现, 相应的 C_α-N, C_α-C_β, C_α-C_m 和 C_β-C_β 键都分别平均化了. 但 C_α-N 键长增长了, 如 C₆-N₅ 增长了 1.8 pm, C₁₅-N₁ 增长了 3.3 pm; C_β-C_β 也增长了, 如 C₁₈-C₁₇ 增长了 2.0 pm; C_α-C_β 缩短了, 如 C₁₇-C₁₅ 缩短了 3.4 pm; C_α-C_m 基本未变; 而这些变化与实验参数变化趋势也是一致的.

从计算参数与实验参数的对比看, TPPH₂ 和 TPPH₄²⁺ 的计算值比较接近实验值, 而且具有大体一致的误差趋势, 说明我们选用的方法及对称性限制的可靠性.

TPPH₄²⁺ 在酸性溶液中的动态 D_{4h} 构型, 其能量比 D_{2d} 构型高 80.4 kJ/mol. 这时 S₄ 轴变成

C₄ 轴, 由于卟吩骨架的平面限制, 吡咯环参数变化明显, N-H 键缩短 2.4 pm, C_α-N 键缩短 1.4 pm, C_α-C_β 键增加 0.9 pm, 而卟吩环对角线增加了 3.0 pm; 相应的键角变化, 最高达 3.5° (∠C₇N₅C₆), 其构型参数见表 1~3.

2.2 TPPH₂ 及 TPPH₄²⁺ 的键电荷布居

表 4 TPPH₂ 和 TPPH₄²⁺ 的键电荷布居 (单位: e)

化学键	TPPH ₂ (D _{2h})	TPPH ₂ (C _{2v})	TPPH ₄ ²⁺ (D _{2d})	TPPH ₄ ²⁺ (D _{4h})	化学键	TPPH ₂ (D _{2h})	TPPH ₂ (C _{2v})	TPPH ₄ ²⁺ (D _{2d})	TPPH ₄ ²⁺ (D _{4h})
C ₆ -N ₅	0.370 9	0.371 2	0.344 2	0.360 4	C ₂₄ -C ₆	0.454 5	0.453 3	0.449 9	0.450 5
C ₈ -C ₆	0.409 0	0.409 0	0.411 7	0.405 9	C ₂₄ -C ₁₅	0.451 4	0.450 8	0.449 9	0.450 5
C ₉ -C ₈	0.501 7	0.501 1	0.490 9	0.495 8	C ₂₈ -C ₂₄	0.375 6	0.380 1	0.374 1	0.370 8
C ₁₅ -N ₁	0.324 0	0.324 2	0.344 2	0.360 4	C ₃₆ -C ₂₈	0.462 6	0.461 9	0.458 9	0.459 1
C ₁₇ -C ₁₅	0.369 6	0.370 1	0.411 7	0.405 9	C ₃₈ -C ₃₆	0.461 3	0.461 8	0.461 9	0.461 8
C ₁₈ -C ₁₇	0.526 0	0.525 6	0.490 9	0.495 8	C ₄₀ -C ₃₈	0.459 1	0.458 9	0.455 1	0.455 1

从表 4 的数据可知, TPPH₂ 在质子化过程中, 由于 S₄ 轴的出现, 键电荷布居, 特别是相邻吡咯环上的键电荷布居也平均化了. 虽然大体上与键长变化相反, 但变化无线性关系, 有的甚至与键长变化相同. 例如, 同是 C_α-C_β 的 C₈-C₆, 布居增加 0.002 7e 而 C₁₇-C₁₅ 增加 0.041 6 e; 同是 C_α-N 的 C₆-N₅ 布居减小 0.027 0 e 而 C₁₅-N₁ 却增加 0.020 0 e. D_{4h} 相对 D_{2d}, 吡咯环上的键电荷布居也变化明显. 键电荷布居的变化影响到分子振动的变化, 这些数据将为卟吩环和取代苯环的伸缩振动光谱的变化提供有用的信息.

2.3 质子化结构变化对分子光谱的影响

卟啉衍生物的 Gouterman 四能级结构模型可以作为解释其电子吸收光谱的工具. 该模型认为^[12], 假设在理想的 D_{4h} 分子点群下, 它的 HOMO 有两个接近的 a_{1u} 和 a_{2u} 能级, LUMO 有一对简并的 e_g 能级, 产生两个单激发的跃迁, 见图 5. 这两个跃迁矩相互作用, 方向相同时产生强的 B 吸收带, 方向相反时产生弱的 Q 吸收带. 本文计算的不同构型的 TPPH₂ 和 TPPH₄²⁺ 的前线轨道能级见表 5.

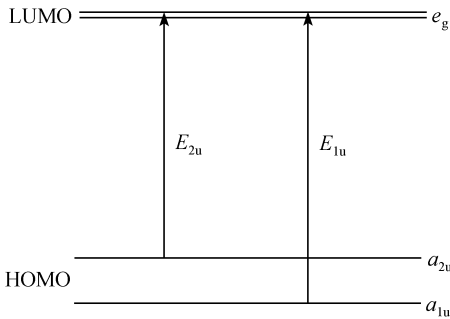


图 5 卟啉衍生物的四能级模型

表 5 TPPH₂ 与 TPPH₄²⁺ 的前线轨道能级 (单位: eV)

前线轨道	轨道号	TPPH ₂ (D _{2h})	TPPH ₂ (C _{2v})	TPPH ₄ ²⁺ (D _{2d})	TPPH ₄ ²⁺ (D _{4h})
LUMO	115	B _{3g} -1.88	B ₂ -1.92	E-8.45	E _g -8.45
	114	B _{2g} -1.89	B ₁ -1.96	E-8.45	E _g -8.45
HOMO	113	A _u -7.20	A ₁ -7.14	B ₂ -13.37	A _{2u} -13.61
	112	B _{1u} -7.21	A ₂ -7.24	B ₁ -13.75	A _{1u} -13.75

从表 5 可以看出, 质子化前的两个 LUMO 轨道接近简并, 而质子化后是简并的; HOMO 质子化前的两个能级比较接近, 而质子化后能级间距增大, 这些都符合 Gouterman 模型. 定量分析质子化前后的变化, 质子化后 4 个前线轨道的能量都降低了; 同时, LUMO 和 HOMO 之间的能级差也发生了变化(见表 6), 主要变化是 E_{2u} 减小了, 并伴随 a_{1u} 与 a_{2u} 非简并性的增大. 按照 Gouterman 理论, 这将导致 B 吸收带和 Q 吸收带向红效应(red shift)的产生和吸收度的减弱. 事实上, 从 TPPH₂ 和 TPPH₄²⁺ 的电子吸收光谱的对比中确实可以观察到这种红移和吸收度减弱的现象.

另外,还可以从质子化前后吡吩骨架上键电荷布居的变化推测其 Raman 位移的变化. 质子化后,由于相邻吡咯环上的键电荷布居平均化,使得 C-C 和 C-N 上电荷布居发生了明显的增减(详见 2.2 节的数据和分析),又由于键电荷布居的增减决定振动能级间距的增减,从而使相应的 Raman 位移分别向高频和低频移动. 可以预见, C_{α} - C_{β} 随电荷布居的增加,其振动的 Raman 位移向高频移动, C_{β} - C_{β} 则随电荷布居的减小,其振动的 Raman 位移向低频移动, C_{α} - C_m 的 Raman 位移基本不变,而不同位置的 C_{α} -N 随电荷布居的增减,其 Raman 位移分别移向高频和低频. 在 $TPPH_2$ 和 $TPPH_4^{2+}$ 的 Raman 图谱的对比中,也确实发现这些键伸缩振动的微小位移.

表 6 $TPPH_2$ 与 $TPPH_4^{2+}$ 四能级构型跃迁能级差 (单位: eV)

E_u	$TPPH_2(D_{2h})$	$TPPH_2(C_{2v})$	$TPPH_4^{2+}(D_{2d})$	$TPPH_4^{2+}(D_{4h})$
E_{2u}	5.31 ^{a)}	5.20 ^{a)}	4.92	5.16
E_{1u}	5.32 ^{a)}	5.30 ^{a)}	5.30	5.30

a) LUMO 取平均值算出

我们还可以预测四苯基卟啉和它的质子化二酸之间的红外光谱的变化. $TPPH_2$ 和 $TPPH_4^{2+}$ 红外光谱较大不同的区域应在 $1\ 100\sim 1\ 500\text{ cm}^{-1}$ 的范围,吡咯环上许多相应的伸缩和弯曲振动的谱带发生在这个区域,由于吡咯环的等价性,较少的谱带和减小的谱带强度应该在 $TPPH_4^{2+}$ 的图谱中被发现. 两者主要的变化是 $TPPH_4^{2+}$ 的红外光谱比 $TPPH_2$ 来的简单,因为前者具有更高的对称性. 这些预测也是与 $TPPH_2$ 和 $TPPH_4^{2+}$ 的红外图谱^[11]的对比是一致的.

2.4 $TPPH_4^{2+}$ 引起的吡咯环偏离分子平面的变化

在对 $TPPH_4^{2+}$ 的构型优化中发现,当吡咯环偏离分子平面时,能量上是有利的. 事实上 D_{2d} 构型的能量比 D_{4h} 构型降低了 80.4 kJ/mol . 为什么分子偏离稳定的共轭体系而能量还会大幅度降低呢? Stone 等人^[11]在研究 $TPPH_4^{2+}$ 晶体结构时曾推测,气相 $TPPH_4^{2+}$ 非平面构型的主要原因,一是分子环内与 N 相连的 4 个 H 共面造成的空间阻碍效应,二是环内 H 原子的静电排斥作用. Scheidt^[13]则认为,偏离分子平面是由于分子间的相互作用而非分子内性质所决定. 本文是在气相条件下对孤立分子的计算,以上分析已表明,分子本身固有的性质已决定了其构型的变化,分子间的相互作用至多是一个次要因素.

表 7 $TPPH_4^{2+}$ 环内 H 原子之间的距离 (单位: pm)

H 原子	H_2-H_4	$H_{11}-H_{12}$	H_2-H_{11}	H_4-H_{11}	H_2-H_{12}	H_4-H_{12}
$TPPH_4^{2+}(D_{4h})$	239.0	239.0	169.0	169.0	169.0	169.0
$TPPH_4^{2+}(D_{2d})$	271.4	271.4	239.5	239.5	239.5	239.5

表 7 给出 $TPPH_4^{2+}$ 环内 4 个 H 相互间的距离,而 H 原子的有效 van der Waals 半径为 $110\sim 120\text{ pm}$ ^[14],可见,平面分子(D_{4h})中相对的 H 之间 (H_2-H_4 , $H_{11}-H_{12}$) 刚好不存在 van der Waals 作用,而相邻的 H 之间 (H_2-H_{11} , H_{12} ; H_4-H_{11} , H_{12}) 存在较强的 van der Waals 作用.

另一方面, H_2 , H_4 , H_{11} 和 H_{12} 都带有正的净电荷(两种构型中分别为 $0.322\ 8$ (D_{2d}), $0.279\ 0$ (D_{4h})). 由于平面分子中相邻原子的距离较近,其静电作用也是明显的. 这些结果与 Stone 等人的推测是一致的.

参 考 文 献

- 1 Borman S. Quadruplex DNA: anticancer knot? C&N, Oct 5, 1998: 42 ~ 46
- 2 Ghosh A, Almlöf J. Structure and stability of cis-porphyrin. J Phys Chem, 1995, 99(5): 1 073 ~ 1 079
- 3 Dewar M J S, Zebisch E G, Healy E F, et al. New general purpose quantum mechanical molecular model. J Am Chem Soc, 1985, 107(13): 3 092 ~ 3 099
- 4 马思渝, Akins D L, 郭 础. 卟吩结构的方法和基组效应. 见: 许庆金, 编. 中国化学会第七届全国量子化学学术会议论文集. 福州: 结构化学编辑部, 1999. 383 ~ 384
- 5 马思渝, Akins D L, 郭 础. 质子化卟吩结构的理论研究. 见: 许庆金, 编. 中国化学会第七届全国量子化学学术会议论文集. 福州: 结构化学编辑部, 1999. 385 ~ 386
- 6 Mason S F. The infrared spectra of N-heteroaromatic systems, part I. The porphins. J Chem Soc, 1958: 976 ~ 982
- 7 Closs G L, Katz J J, Pennington F C, et al. Nuclear magnetic resonance spectra and molecular association of chlorophylls a and b, methyl chlorophyllides, pheophytins, and methyl pheophorbides. J Am Chem Soc, 1963, 85(23): 3 809 ~ 3 821
- 8 Schlegel H B. New gradient method for molecular geometric optimization. J Comput Chem, 1982, 3(2): 214 ~ 223
- 9 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 94. Gaussian Inc, Pittsburgh PA, 1995
- 10 Silvers S J, Tulinsky A. The crystal and molecular structure of triclinic tetraphenylporphyrin. J Am Chem Soc, 1967, 89(13): 3 331 ~ 3 340
- 11 Stone A, Fleischer E B. The molecular and crystal structure of porphyrin diacids. J Am Chem Soc, 1968, 90(11): 2 735 ~ 2 748
- 12 Gouterman M. Four-orbital model for porphyrin derivatives. J Mol Spectrosc, 1961, 6(1): 138 ~ 147
- 13 Scheidt W R, Lee Y J. Structure and Bonding. Vol 64. Berlin: Springer-Verlag, 1987. 17, 45
- 14 Kitaigorodskii A I. Organic Chemical Crystallography. New York: Consultants Bureau, 1961. 7