

1,4 二环己基取代六元瓜环与 Na(I) 自组装实体的合成与晶体结构

郑利梅¹ 祝黔江^{*,1} 朱建男¹ 张云黔¹ 陶 朱¹ 薛赛凤¹ 魏赞斌² 龙腊生²

(¹ 贵州大学应用化学研究所, 贵阳 550025)

(² 厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词: 1,4-二环己基取代六元瓜环; 晶体结构; 自组装实体

中图分类号: O614.112 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2005)10-1583-06

Synthesis and Crystal Structure of a Novel Self-assembled (1,4-discyclohexyl cucurbituril) Sodium(I) Complex

ZHENG Li-Mei¹ ZHU Qian-Jiang^{*,1} ZHU Jian-Nan¹ ZHANG Yun-Qian¹

TAO Zhu¹ XUE Sai-Feng¹ WEI Zhan-Bing² LONG La-Sheng²

(¹Institute of Applied Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025)

(²Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract: A novel complex of a new 1,4-dicyclohexyl cucurbituril(DCYQ[6]) with sodium(I) ion was synthesized, and the crystal structure was determined by X-ray diffraction technique. In this self-assembled entity both the cavity interaction of DCYQ[6] included a nitrate anion and the portal interaction of the dipole carbonyls of DCYQ[6] with sodium cations lead to form self assembled molecular capsules. The crystal structure of the entity shows a packing of the self assembled molecular capsules connected by hydrogen bonds of water molecules. CCDC: 271400.

Key words: 1,4-dicyclohexyl cucurbituril; crystal structure; self-assembled entity

尽管六元瓜环的问世(cucurbituril, 记为 Q[6])已有整整 100 年的历史^[1], 但人们真正认识它却经历了漫长的 75 年^[2], 直到 21 世纪初, 其同系物五、七、八以及十元瓜环(Q[5], Q[7], Q[8]和 Q[10])才相继面世^[3-5]。瓜环作为一类新型主体化合物, 与客体分子自组装相互作用受到各国学者越来越多的关注^[6-11]。从结构上看, 瓜环两端分别分布着与构成瓜环单体数相同的羰基氧原子, 能与亲水性物质、金属离子等发生端口相互作用。利用瓜环与各种金属离子及其

配合物、有机染料及有机污物的作用, 可进行回收贵重金属, 处理有害金属离子等环境污染控制方面的研究与应用, 也可进行环保新技术、新产品的开发。

由于瓜环通常在碱性、中性、弱酸性的环境下完全不溶或溶解度不大, 且均不溶于有机溶剂^[12], 因而制约了瓜环的广泛研究, 影响其应用的范围。为此, 改善溶解性, 进行瓜环的改性和修饰成为近年来瓜环研究的重要课题。2001 年韩国的 Kim 研究组报道了能溶于醇水体系的环己基全取代五元及六元瓜

收稿日期: 2004-10-25。收修稿日期: 2005-08-04。

国家自然科学基金资助项目(No.20362003), 科技部国际科技合作重点项目计划(No.2003DF000030), 贵州省省长基金项目, 贵州省国际科技合作重点项目计划(No.2005400101)。

*通讯联系人。E-mail: gzutao@263.net

第一作者: 郑利梅, 女, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 大环化学与超分子化学。

环^[13];2002 年日本的 Nakamura 研究组合成出能溶于二甲亚砜等溶剂的二苯基取代六元瓜环^[14];2003 年美国的 Issaca 研究组利用含芳基的胍脲合成了船型状的瓜环^[15];Kim 研究组还报道了羟基取代的瓜环^[16]。最近,我们研究组利用胍脲二聚体合成了一系列在特定位置上引入甲基或环己基的取代瓜环^[17],不仅改善了瓜环的溶解性质,更重要的是为合成以瓜环为单元结构的纳米管以及高分子功能材料提供有用的原料和有效的途径,大大拓宽了瓜环的研究领域和应用前景。

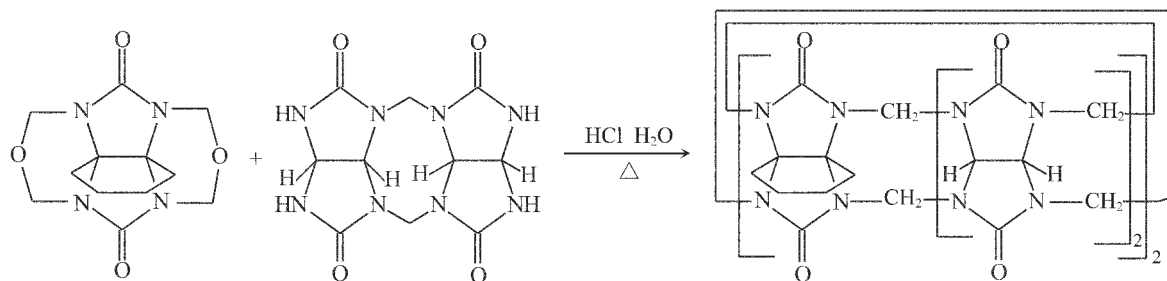
本文是在合成了对称环己基六元瓜环((CyH)₂Q[6])的基础上,进一步对其与多种金属离子相互作用

所形成的自组装实体的作用模式和结构特征进行考察。在(CyH)₂Q[6]的水溶液中加入 NaNO₃ 和适量有机溶剂丙酮,得到适合单晶 X-射线衍射方法的晶体,表征了所合成的(CyH)₂Q[6]的结构,考察了这一自组装实体相互作用的模式。

1 实验部分

1.1 实验试剂及主体化合物瓜环

实验中所用试剂均为分析纯,用胍脲二聚体和环己基取代胍脲^[18]在酸性条件下回流、浓缩、经重结晶即可得改性瓜环(CyH)₂Q[6],参见图式 1。



图式 1 (CyH)₂Q[6]的合成路线

Scheme 1 Synthetic route of (CyH)₂Q[6]

1.2 单晶制备及结构测定

实验中将(CyH)₂Q[6]溶于硝酸钠溶液,瓜环浓度为 5%,与硝酸钠的物质的量之比为 1:3,并在溶液中逐步滴加丙酮,直至可适宜于测定的无色透明单晶晶体生成。由于所得配合物晶体在空气中极不稳定,容易脱水而风化,故实验中采用封管且冷冻的方法进行测定。

选取合适单晶用 Bruker Smart Apex CCD 衍射仪收集数据。使用石墨单色化 Mo K α 射线($\lambda =$

0.071 073 nm),扫描方式为 φ - ω 。收集到总的衍射点为 13 311,其中独立衍射点为 6 622 个。对强度数据进行了经验吸收校正和 L_p 校正。结构解析用直接法(SHELXS-97),氢原子坐标由理论计算得到。最后一轮最小二乘精修用 5 125 个可观察点($I > 2\sigma(I)$)修正 505 个参数。晶体数据和结构修正参数见表 1。表 2 为部分键长和键角数据。

CCDC:271400。

表 1 晶体数据和结构修正参数表

Table 1 Crystal data and structure refinement

Empirical formula	C ₄₇ H ₈₈ N ₂₆ Na ₂ O ₃₆	F(000)	862
Formula weight	1 639.41	Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.147
Temperature / K	293(2)	Crystal size / mm	0.32 × 0.26 × 0.24
Wavelength / nm	0.071 073	θ range / (°)	1.80 ≤ θ ≤ 26.00
Crystal system	Triclinic	Limit indices	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Space group	$P\bar{1}$	Reflections collected	13 311
a / nm	1.197 63(9)	Reflections unique	6 622
b / nm	1.273 91(6)	Completeness to $\theta=26.00^\circ$	98.80%
c / nm	1.337 33(18)	$T_{\max}$ and $T_{\min}$	0.96 and 0.96
α / (°)	63.993(2)	Data / restraints / parameters	6 622 / 0 / 505
β / (°)	70.175(2)	Goodness-of-fit on F^2	1.068

$\gamma / (^{\circ})$	89.509(2)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.071\ 5$, $wR_2=0.172\ 2$
V / nm^3	1.701 2(3)	R indices (all data)	$R_1=0.095\ 2$, $wR_2=0.181\ 1$
Z	1	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	662 and -461
Calculated density / ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.600		

表 2 部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$)

Na1-O2	0.239 9(3)	C4-O4	0.123 1(4)	C9-N3	0.148 9(4)	C17-N10	0.144 3(5)
Na1-O8	0.246 2(3)	C4-N7	0.134 5(5)	C9-C10	0.154 7(5)	C17-N11	0.146 1(5)
Na1-O11	0.249 5(3)	C4-N8	0.134 8(5)	C10-N4	0.143 3(5)	C18-N6	0.142 7(5)
Na1-O9	0.255 8(3)	C5-O5	0.121 4(4)	C10-N9	0.147 9(5)	C18-N12	0.145 3(5)
Na1-O7	0.263 1(3)	C5-N10	0.136 7(4)	C11-N8	0.144 3(5)	C19-C20	0.151 8(5)
Na1-O10	0.265 1(3)	C5-N9	0.137 0(4)	C11-N5	0.145 0(5)	C20-C21	0.150 4(5)
Na1-O1	0.267 2(3)	C6-O6	0.119 6(4)	C11-C12	0.154 3(5)	C21-C22	0.153 8(5)
Na1-O3	0.296 4(3)	C6-N12	0.135 5(5)	C12-N6	0.146 0(5)	C23-C23	0.092 8(15)
C1-O1	0.121 0(4)	C6-N11	0.141 0(5)	C12-N7	0.146 0(5)	C23-O7	0.125 1(8)
C1-N1	0.132 4(5)	C7-N12	0.143 5(5)	C13-N1	0.142 4(4)	C23-C24	0.125 3(10)
C1-N2	0.138 0(5)	C7-N1	0.147 4(4)	C13-N7	0.144 8(4)	C23-C24	0.138 1(10)
C2-O2	0.124 3(4)	C7-C22	0.150 0(5)	C14-N3	0.144 1(5)	C24-C23	0.138 1(10)
C2-N3	0.132 5(5)	C7-C8	0.160 5(5)	C14-N2	0.145 8(4)	N6-C18	0.142 7(5)
C2-N4	0.135 1(5)	C8-N11	0.142 8(5)	C15-N4	0.139 3(5)	N7-C13	0.144 8(4)
C3-O3	0.126 5(5)	C8-N2	0.146 0(5)	C15-N5	0.143 5(5)	N13-O13	0.112 9(4)
C3-N5	0.135 9(5)	C8-C19	0.153 5(5)	C16-N9	0.132 1(4)	N13-O14	0.121 2(5)
C3-N6	0.136 9(5)	C9-N10	0.143 1(5)	C16-N8	0.147 1(4)	N13-O12	0.124 5(5)
O2-Na1-O8	149.16(11)	N6-C12-C11	104.1(3)	O3-C3-N5	120.7(4)	C4-N7-C13	123.4(3)
O2-Na1-O11	141.79(10)	N7-C12-C11	103.0(3)	O3-C3-N6	129.4(4)	C4-N7-C12	111.4(3)
O8-Na1-O11	66.86(10)	N1-C13-N7	116.3(3)	N5-C3-N6	109.2(3)	C13-N7-C12	121.8(3)
O2-Na1-O9	78.17(10)	N3-C14-N2	112.3(3)	O4-C4-N7	123.8(3)	C4-N8-C11	112.1(3)
O8-Na1-O9	98.10(11)	N4-C15-N5	118.4(4)	O4-C4-N8	126.3(3)	C4-N8-C16	129.3(3)
O11-Na1-O9	118.45(11)	N9-C16-N8	118.6(3)	N7-C4-N8	109.9(3)	C11-N8-C16	118.6(3)
O2-Na1-O7	79.56(9)	N10-C17-N11	113.5(3)	O5-C5-N10	126.0(3)	C16-N9-C5	127.8(3)
O8-Na1-O7	79.58(11)	N6-C18-N12	112.7(4)	O5-C5-N9	124.3(3)	C16-N9-C10	118.3(3)
O11-Na1-O7	107.15(10)	C20-C19-C8	111.6(3)	N10-C5-N9	109.7(3)	C5-N9-C10	111.5(3)
O9-Na1-O7	129.25(10)	C21-C20-C19	112.0(3)	O6-C6-N12	128.5(3)	C5-N10-C9	110.4(3)
O2-Na1-O10	73.74(9)	C20-C21-C22	115.3(3)	O6-C6-N11	125.0(3)	C5-N10-C17	123.2(3)
O8-Na1-O10	135.82(11)	C7-C22-C21	113.0(3)	N12-C6-N11	106.3(3)	C9-N10-C17	125.2(3)
O11-Na1-O10	77.12(9)	C23-C23-O7	166.8(15)	N12-C7-N1	115.1(3)	C6-N11-C8	113.9(3)
O9-Na1-O10	76.90(10)	O7-C23-C24	114.1(7)	N12-C7-C22	112.9(3)	C6-N11-C17	119.8(3)
O7-Na1-O10	137.26(10)	O7-C23-C24	106.5(6)	N1-C7-C22	112.1(3)	C8-N11-C17	126.3(3)
O2-Na1-O1	79.84(9)	C24-C23-C24	139.1(6)	N12-C7-C8	102.4(3)	C6-N12-C7	115.1(3)
O8-Na1-O1	114.39(11)	C1-N1-C13	122.3(3)	N1-C7-C8	102.3(3)	C6-N12-C18	118.4(3)
O11-Na1-O1	67.61(9)	C1-N1-C7	113.2(3)	C22-C7-C8	111.0(3)	C7-N12-C18	124.6(3)
O9-Na1-O1	145.17(10)	C13-N1-C7	124.4(3)	N11-C8-N2	112.6(3)	O13-N13-O14	123.5(4)
O7-Na1-O1	71.72(9)	C1-N2-C14	122.8(3)	N11-C8-C19	113.2(3)	O13-N13-O12	121.4(4)
O10-Na1-O1	71.18(9)	C1-N2-C8	112.7(3)	N2-C8-C19	113.4(3)	O14-N13-O12	114.6(4)
O2-Na1-O3	72.76(9)	C14-N2-C8	123.3(3)	N11-C8-C7	102.1(3)	C1-O1-Na1	142.4(2)

O8-Na1-O3	78.51(9)	C2-N3-C14	125.7(3)	N2-C8-C7	101.6(3)	C2-O2-Na1	135.7(2)
O11-Na1-O3	145.20(9)	C2-N3-C9	111.8(3)	C19-C8-C7	112.8(3)	C3-O3-Na1	145.0(3)
O9-Na1-O3	61.83(9)	C14-N3-C9	122.0(3)	N10-C9-N3	115.7(3)	C23-O7-Na1	159.7(5)
O7-Na1-O3	68.17(8)	C2-N4-C15	114.7(3)	N10-C9-C10	106.4(3)	N8-C11-N5	116.8(3)
O10-Na1-O3	130.86(10)	C2-N4-C10	113.9(3)	N3-C9-C10	102.5(3)	N8-C11-C12	103.3(3)
O1-Na1-O3	134.54(9)	C15-N4-C10	131.4(3)	N4-C10-N9	112.7(3)	N5-C11-C12	102.9(3)
O1-C1-N1	125.5(3)	C3-N5-C15	117.5(3)	N4-C10-C9	102.4(3)	N6-C12-N7	113.6(3)
O1-C1-N2	124.5(3)	C3-N5-C11	112.7(3)	N9-C10-C9	101.0(3)	C3-N6-C12	111.0(3)
N1-C1-N2	110.0(3)	C15-N5-C11	129.4(3)	O2-C2-N4	126.3(4)	C18-N6-C12	124.7(3)
O2-C2-N3	124.6(3)	C3-N6-C18	121.7(3)	N3-C2-N4	109.1(3)	C18-N6-C12	124.7(3)
O2-C2-N4	126.3(4)	C3-N6-C12	111.0(3)	N3-C2-N4	109.1(3)		

2 结果与讨论

图 1~4 从不同层面展示和比较了 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 及其与硝酸钠形成的晶体结构特征。从图 1a) 所示的结构形貌来看, $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 呈椭圆状, 由于 1,4 位取代环己基的存在, $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 俯视图没有对称性。这与我们最近报道的另一对称取代瓜环-1,4 位四甲基取代六元瓜环(TMeQ[6])的结构有所不同^[6], 该瓜环也呈椭圆状, 而甲基取代胍基处于椭圆形 TMeQ[6] 的长轴方向(参见图 1b), 瓜环具有 D_{2h} 对称性。

从 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 的结构看, 端口与钠离子作用的对位羰基氧原子 O1 与 O3 和没有钠离子存在的对位羰基氧原子 O4 与 O6 间的距离分别是 0.520 nm、0.571 nm, 相差 0.05 nm, 显然是因为钠离子的存在所致; 比较 TMeQ[6] 的结构, 由于没有金属离子位于端口, 因而其具有较高的对称性。两个短轴直径 O1 与 O2 间的距离均为 0.539 nm; 两种瓜环的端口短轴平均距离则十分接近, 分别为 0.545 nm 和 0.539 nm。两瓜环的端口长轴直径也相差无几, 即瓜环 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 端口对位羰基氧原子 O2 与 O5 和瓜环

TMeQ[6] 两个 O3 间的距离, 分别为 0.740 nm 和 0.735 nm。从笼体内腔的大小来看, $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 笼体长轴内腔 C9 与 C10 间的距离为 1.047 nm, 比 TMeQ[6] 笼体长轴内腔 C10 与 C11 的距离短了 0.041 nm; 而 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 笼体短轴内腔碳原子为 0.937 nm, 而比 TMeQ[6] 笼体短轴内腔两 C4 间的距离长了 0.038 nm(参见图 1a 和 b)。可见 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 略显“肥胖”, TMeQ[6] 则略显“瘦长”。

对于普通六元瓜环(Q[6], 参见图 1c), 其结构具有很好的中心对称性, 端口直径(对位 O1 间的距离)与笼体内腔直径(C2 与 C3 间的距离)分别为 0.670 nm 和 1.004 nm。从三种瓜环的总体结构来看, 具有取代基的改性瓜环呈椭圆状, 其椭圆成度的大小与其是否与其它客体的作用有关, 但长短轴之和的平均值十分接近, 均为 1 nm 左右, 如同一个圆环在受到不平衡压力下的变形体。

图 2 表明 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 与钠离子相互作用形成的包结配合物的情况。从图 2(a), (b) 可知, $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 两端口各有一金属离子 Na1 存在, 其不仅与端口的

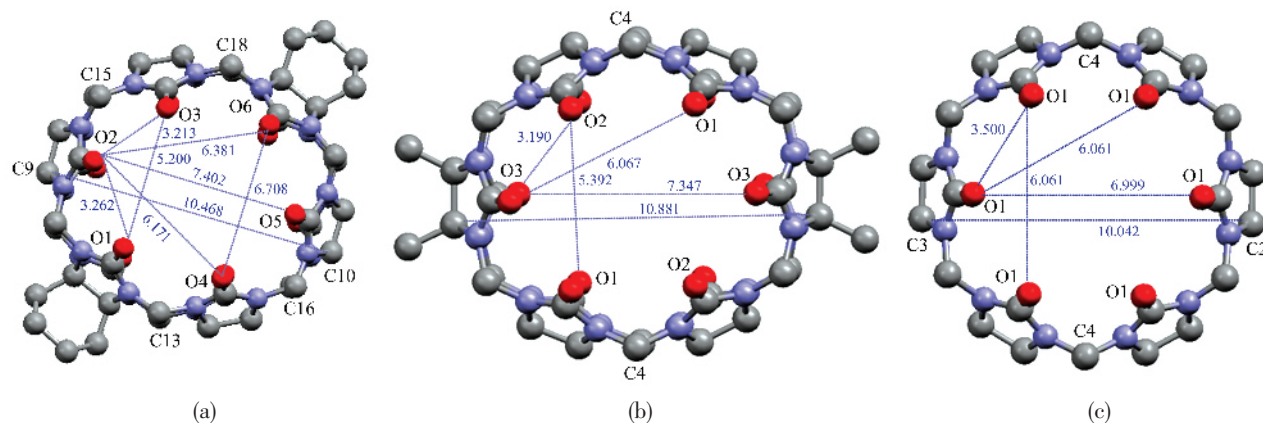


图 1 三种不同瓜环 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 、TMeQ[6] 以及 Q[6] 的结构示意图

Fig.1 Structures of $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$, TMeQ[6] and Q[6]

羰基氧原子 O1, O2 及 O3 相互作用,同时还与两个水分子 O8 及 O11 作用,而这两个水分子进一步与 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 端口的羰基氧原子 O4, O5 及 O6 相互作用,从图 2a 可知, Na1-O1, Na1-O2, Na1-O3, Na1-O8 和 Na1-O11 的作用距离分别为 0.267 nm、0.240 nm、0.296 nm、0.246 nm 和 0.250 nm; O8-O5, O8-O6 以及 O11-O4 的作用距离分别为 0.303 nm、0.286 nm、0.269 nm。从这些原子间的作用距离来看,属于弱的配键以及氢键范围。于是在 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 端口形成一致密的网,构成了一个完整的“分子胶囊壳”结构。再观察图 2b)所示的“分子胶囊壳”中还包夹着一个丙

酮分子,该丙酮分子在“分子胶囊壳”中的两种分布,即其羰基氧原子与处于瓜环上端口的钠离子或处于瓜环下端口的钠离子作用的几率相同,作用距离为 0.263 nm,从而构成了一个真正意义上的“分子胶囊”。在这个“分子胶囊”中,钠离子为“胶囊盖”,瓜环 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 为“胶囊体”,而丙酮为“胶囊”芯材。这一结果也很好证实了 ^1H NMR 谱图中在化学位移 $\delta 3$ 左右处出现的一尖锐质子峰的实验现象。

图 3 展示了上述“分子胶囊”通过水分子桥联形成的一维超分子链。在这一自组装实体中,“分子胶囊”端口与 Na1 离子作用的水分子 O17、O9 通过氢

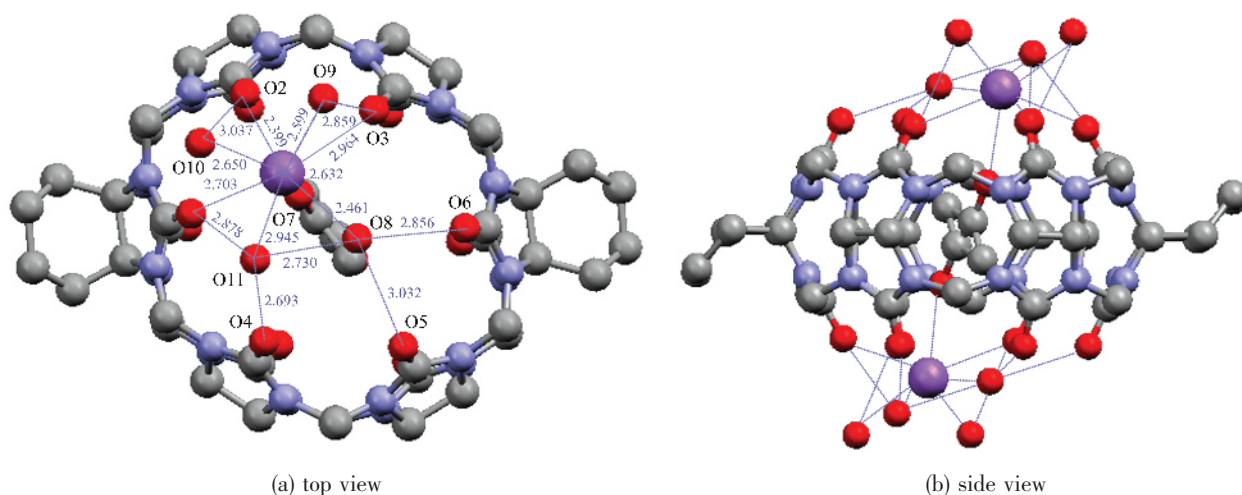


图 2 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$, NaNO_3 以及丙酮加和形成的“分子胶囊”

Fig.2 Molecular encapsulate of $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ adducts NaNO_3 and acetone

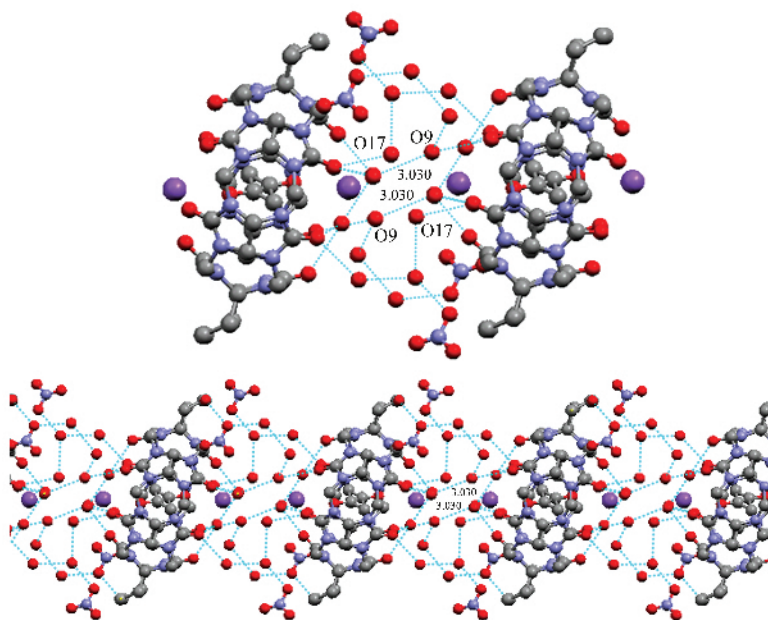


图 3 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ -Na(I)“分子胶囊”构成的一维超分子链

Fig.3 One dimensional supramolecular entity of the self-assembled capsules of Na(I) and $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$

键桥联作用形成了由分子胶囊构成的一维自组装超分子链,两原子间的作用距离为 0.303 nm。另外在两个瓜环间还存在多个水分子,分别连接着瓜环以及硝酸根离子,它们的存在在晶体中的一维自组装超分子链之间的连接上起着重要作用。

在瓜环晶体中,还可观察到由图 4 所显示的分子胶囊链有规律地堆砌而成的堆积图。为了清晰地观察堆积图中瓜环的堆积方式,已将瓜环笼体内丙酮分子、在瓜环端口的钠离子、瓜环周围的水分子和硝酸根离子略去。在图中,可观察到由 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 堆砌而成的孔道结构,在孔道与孔道之间,镶嵌着硝酸根离子以及大量水分子(图中省略),通过它们以及水分子与瓜环端口羰基氧的相互作用,将各瓜环孔道连接。在 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 堆砌而成的孔道中,相邻的 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 间的距离约为 0.7 nm,略大于瓜环本身的厚度(约为 0.62 nm)。

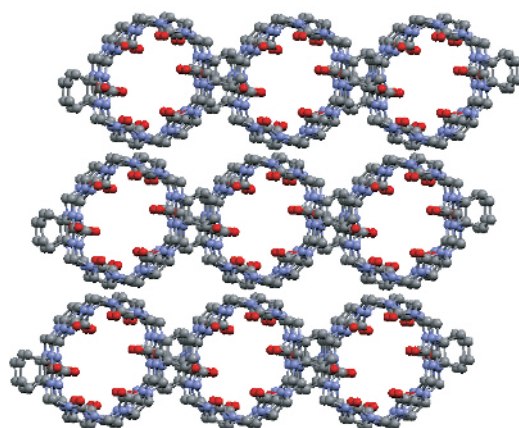


图 4 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]\text{-NaNO}_3$ 晶体结构堆积图

Fig.4 Stacking of $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]\text{-NaNO}_3$ in the crystals

以上对 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 与硝酸钠相互作用形成的自组装实体的结构进行了详细描述,对于在所形成的特殊晶体结构,为何两取代环己基不是位于对称的椭圆形 $(\text{CyH})_2\text{Q}[6]$ 的长轴方向,还有待于更多瓜环与各种金属离子作用的晶体结构的获得与解析,以便从中寻找出作用的规律。

参考文献:

- [1] Behrend R, Meyer E, Rusche F. *Liebigs Ann. Chem.*, **1905**, **339**:1~37
- [2] Freeman W A, Mock W L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**,**103**(24): 7367~7368
- [3] Kim J, Jung I S, Kim S Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**(3):540~541
- [4] Day A I, Arnold A P. *Method for Synthesis Cucurbiturils*. WO 0068232, **2000**.8
- [5] Day A I, Blanch R J, Arnold A P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**(2):275~ 277
- [6] El Haouaj M, Young H K, Luhmer M. *J. Chem. Soc., Perkin Tran.*, **2001**,**11**:2104~2107
- [7] Fedin V P, Gramlich V, Woerle M. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40** (5):1074~1077
- [8] Kim K. *Chem. Soc. Reviews*, **2002**,**31**(2):96~107
- [9] Lim Y B, Kim T, Lee J W. *Bioconjugate Chem.*, **2002**,**13**(6): 1181~1185
- [10] HAN Bao-Hang(韩宝航), LIU Yu(刘育). *Youji Huaxue (Chin. J. Org. Chem.)*, **2003**,**23**:139~149
- [11] Lee J W, Smal S, Selvapalam N, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2003**, **36**:621~630
- [12] ZHANG Gui-Ling(张桂玲), XU Zhou-Qing(徐周庆), XU Sai-Feng(薛赛凤), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(6):655~659
- [13] Zhao J Z, Kim H J, Oh J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **22**(40):4233~4235
- [14] Isobe H, Sato S, Nakamura E. *Org. Lett.*, **2002**,**4**(8):1287~ 1289
- [15] Lagona J, Fetting J C, Isaacs L. *J. Org. Lett.*, **2003**,**5**:3745~ 3747
- [16] Jon S Y, Selvapalam N, Oh D H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**(34):10186~10187
- [17] ZHAO Yun-Jie(赵云洁), SHEN Yong-Qiang(申永强), XUE Sai-Feng(薛赛凤), et al. *Chin. Sci. Bull.*, **2004**,**49**(11):1111~ 1116
- [18] SHEN Yong-Qiang(申永强). *Thesis for the Master Degree of Guizhou University(贵州大学硕士论文)*. **2003**.