

新型三维开放骨架磷酸铝 $[\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2][\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{19}\text{OH}]$ 的合成、 表征及结构导向研究

全晓强 卢慧英 黄 湃 闫文付* 于吉红 徐如人

(吉林大学无机制备与合成国家重点实验室, 吉林大学化学学院, 长春 130012)

摘要: 以 1,4-丁二胺(BDA, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$)为结构导向剂,在水热条件下合成了一例新型三维阴离子开放骨架磷酸铝化合物 $[\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2][\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{19}\text{OH}](\text{AIPO-BDA})$,用单晶 X-射线衍射确定了其结构,并用 X-射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、热重以及元素分析等进行了表征。该开放骨架在[100]和[010]方向上分别具有 8 和 12 元环的椭圆形孔道,并相互交叉形成联通的二维孔道系统。以 1,6-己二胺(HDA)、1,5-戊二胺(PDA)或 2-甲基 1,5-戊二胺(MPMD)为结构导向剂,在水热条件下也可得到与 AIPO-BDA 非常类似的开放骨架拓扑结构,表明这些有机胺在一定的条件下和 1,4-丁二胺具有相同的拓扑结构导向作用,但有机胺的尺寸和形状对开放骨架的结晶学对称性及孔道形状有显著的影响,有机胺分子中 N-N 之间的距离同开放骨架的理论表面积和孔自由体积存在明确的相关性。

关键词: 沸石; 磷酸铝; 结构导向作用

中图分类号: O611.2; O611.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)08-1639-06

DOI:10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.281

Synthesis and Characterization of a New Three-Dimensional Open-Framework Aluminophosphate $[\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2][\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{19}\text{OH}]$ and Investigation of the Structure-Directing Effect

TONG Xiao-Qiang LU Hui-Ying HUANG Pai YAN Wen-Fu* YU Ji-Hong XU Ru-Ren

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University,
Changchun 130012, China)

Abstract: A new three-dimensional (3D) anionic open-framework aluminophosphate $[\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2][\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{19}\text{OH}]$ (AIPO-BDA) was hydrothermally synthesized by using 1,4-diaminobutane (BDA, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$) as a structure directing agent. The structure was determined by single-crystal X-ray diffraction structural analysis. AIPO-BDA was further characterized by powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), elemental (CHN) and thermogravimetric (TG) analyses. The open-framework of AIPO-BDA contains 12-ring (12R) channels along [010] direction which are intersected with 8-ring (8R) channels running along [100] direction. In the presence of 1, 6-hexanediamine (HDA), 1, 5-pentanediamine (PDA), or 2-methylpentamethylenediamine (MPMD) and under hydrothermal condition, anionic open-frameworks with similar topology of AIPO-BDA can be obtained, which are denoted AIPO-HDA, AIPO-PDA, and AIPO-MPMD, respectively. However, their crystallographic symmetry and the shape of the channels are different. These results suggest that these amines have the same topological structure-directing effect but different structure-directing effect in the formation of these open-frameworks. The correlation between the calculated free volume and surface of the open-frameworks and the N-N distance of the diamines is observed. CCDC: 947284

Key words: zeolite; aluminophosphate; structure-direct effect

收稿日期: 2013-02-01。收修稿日期: 2013-04-25。

国家自然科学基金(No.21171063), 优秀青年基金(No.21222103), 国家重点基础研究发展规划项目(2011CB808703)和高等学校博士学科点专项科研基金资助课题资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yanw@jlu.edu.cn; 会员登记号: S06N9520M1004。

自1982年联合碳化物公司的科学家们开发出磷酸铝分子筛($\text{AlPO}_4\text{-n}$)以来,具有新型结构和突出性能开放骨架磷酸铝的开发一直是材料学领域中的热点^[1-2]。此后,具有不同化学计量比和多种连接方式的开放骨架磷酸铝化合物的发现极大丰富了磷酸铝这一多孔材料大家族。截至目前,已有50余种磷酸铝分子筛类拓扑结构,200多种一维、二维和三维开放骨架磷酸铝结构被报道^[3-10],其无机骨架由铝氧多面体(AlO_4 、 AlO_5 或 AlO_6)和多种磷氧四面体(PO_4 、 $\text{PO}_{3b}(=\text{O})_t$ 、 $\text{PO}_{3b}(\text{OH})_t$ 、 $\text{PO}_{2b}(=\text{O})_t(\text{OH})_t$ 、 $\text{PO}_{2b}(=\text{O})_{2t}$ 或 $\text{PO}_{2b}(\text{OH})_{2t}$ (b:桥基,t:端基))通过共享顶点氧原子连接而成^[11-12]。

在磷酸铝开放骨架化合物的合成中,有时同种结构导向剂在不同的凝胶配比和晶化条件下可以得到不同的结构,比如以三乙胺为结构导向剂既能得到 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 和 $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 等分子筛结构,也能得到JDF-20阴离子开放骨架结构^[3]。另一方面,不同的结构导向剂在合适的条件下能够导向相同拓扑结构的开放骨架(如AFI结构可在至少85种结构导向剂的存在下形成)。因此,对于由不同导向剂导致的相同拓扑开放骨架的化合物,深入分析它们的合成与结构非常有助于我们理解在开放骨架化合物合成中起到至关重要作用的结构导向作用。

我们以1,4-丁二胺(BDA, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$)为结构导向剂,在水热条件下合成了一例新型三维阴离子开放骨架磷酸铝化合物 $[\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2][\text{Al}_8\text{P}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_6]$ (AIPO-BDA),并用单晶X-射线衍射结构分析确定了其晶体结构。以1,6-己二胺(HDA)^[13]、1,5-戊二胺(PDA)^[14]或2-甲基1,5-戊二胺(MPMD)^[15]为结构导向剂,在水热条件下也可得到与AIPO-BDA非常类似的开放骨架拓扑结构。通过对这4种化合物的结构分析,我们研究了1,4-丁二胺、1,6-己二胺、1,5-戊二胺和2-甲基1,5-戊二胺对相同拓扑开放骨架磷酸铝的结构导向效应。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

磷酸(优级纯,85%水溶液,国药),拟薄水铝石(high purity, Al_2O_3 含量为72.7%,Sasol),1,4-丁二胺((99%,sigma-aldrich),超纯水由Millipore~Milli-Q纯水系统制得。

D/MAX-III A型X-射线衍射仪(日本Rigaku公司),3300DV ICP分析仪(美国Perkin-Elmer公司),

2400元素分析仪上(美国Perkin-Elmer公司),TG-7型热重分析仪(美国Perkin-Elmer公司),SMART APEX II CCD单晶X-射线衍射仪(德国Bruker公司),JSM-6510型扫描电子显微镜(日本JEOL电子株式会社)。

1.2 AIPO-BDA的合成

在25 mL水热反应釜中分别加入1.15 g (5 mmol) H_3PO_4 、0.14 g (1 mmol) 拟薄水铝石、460 μL (4.6 mmol) 1,4-丁二胺(BDA)和5 mL超纯水,搅拌均匀控温200 $^\circ\text{C}$ 晶化24 h,冷却至室温,洗涤干燥后得到纯的无色透明块状晶体,产率约为60%(以元素Al计)。元素分析计算值(%):C 7.12, H 4.15, N 2.22; 实测值(%):C 7.8, H 4.63, N 2.5。

1.3 孔道自由体积以及表面积的计算

用Materials Studio软件读取AIPO-BDA、AIPO-PDA、AIPO-MPMD以及AIPO-HDA的结构文件,建立无机骨架模型(原子组成为 $\text{Al}_8\text{P}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_6$,自动加氢为中性骨架)。其中表面积定义为以 C_2H_4 分子作为探针分子($\sigma_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.41$ nm),其中心点与骨架模型中的原子接触滚动的面积,自由体积的定义与表面积的定义类似,通过在整个晶胞中插入探针分子计算不占据骨架空间的体积,利用Materials studio软件中的Atom Volumes & Surface计算模块,选择vdW scale factor为默认值1.0,进行计算。

1.4 晶体结构的测定

室温下,选取大小为0.10 mm×0.13 mm×0.15 mm的晶体在Bruker SMART CCD APEX II衍射仪上进行衍射实验,使用经过石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.071\ 073$ nm)在设定的 $1.73^\circ\leq\theta\leq 28.35^\circ$ 范围内收集衍射数据。衍射数据用SADABS进行经验吸收校正,SAINT程序进行数据还原,晶体结构由直接法解出,精修采用SHELXL-97^[16-17]。所有非氢原子的坐标和各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法修正,N原子与O原子上的氢由Fourier残峰确定并对其进行准自由精修,C原子上的氢通过几何加氢法获得。

2 结果与讨论

2.1 XRD与SEM分析

图1对比了所合成AIPO-BDA的实验和模拟XRD谱图,结果显示二者除了相应衍射峰强度略有不同外,峰位吻合较好,说明所合成的产物为纯相。

图2是同批样品的扫描电子显微镜照片,从照

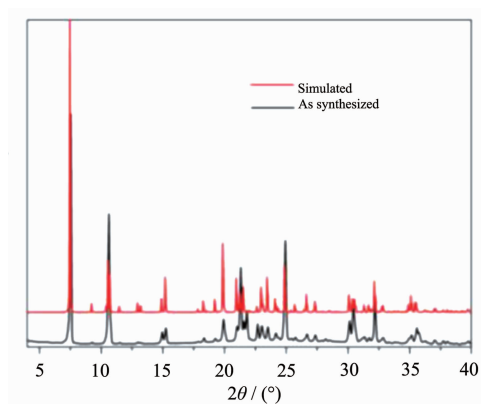


图 1 AIPO-BDA 实验与模拟 XRD 谱图

Fig.1 Experimental and simulated XRD patterns for AIPO-BDA

片上可以看到 AIPO-BDA 为长条状晶体,长轴长度大约为 $70\ \mu\text{m}$ 。

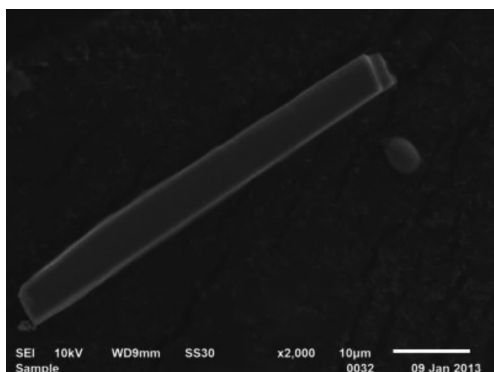


图 2 AIPO-BDA 的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of AIPO-BDA

2.2 TG 与元素分析

ICP 分析表明 AIPO-BDA 中的 $n_{\text{P}}:n_{\text{Al}}$ 为 1.305:1,与单晶结构解析结果 1.25:1 吻合得较好。从热重分析曲线(图 3)可以看到 AIPO-BDA 共经历了 3 段热

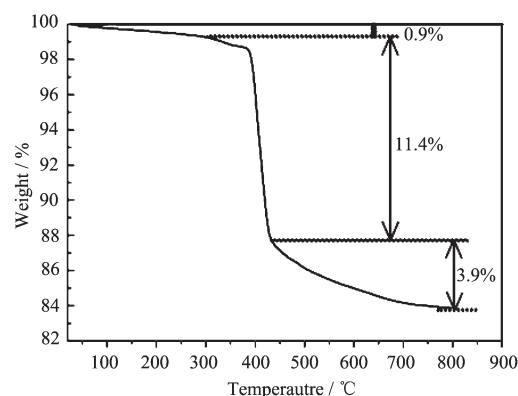


图 3 AIPO-BDA 的热重曲线

Fig.3 TG curve for AIPO-BDA

失重,其中 $300\ ^\circ\text{C}$ 前 0.9% 的失重归属于晶体中物理吸附的水分子; $300\sim 440\ ^\circ\text{C}$ 之间 11.4% 的失重对应于 BDA(理论值为 13.05%)的脱色; $440\ ^\circ\text{C}$ 之后 3.9% 的失重可归属于高温羟基缩合形成的 H_2O (理论值为 4%)。

2.3 晶体结构解析

AIPO-BDA 结晶于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,晶胞参数为 $a=0.921\ 64(12)\ \text{nm}$, $b=1.022\ 48(14)\ \text{nm}$, $c=1.260\ 94(16)\ \text{nm}$, $\alpha=98.098(2)^\circ$, $\beta=106.227(2)^\circ$, $\gamma=106.147(2)^\circ$,具体各项晶体学数据见表 1。AIPO-BDA 的不对称结构单元由 35 个非氢原子构成(图 4),其中无机骨架部分包含 4 个结晶学不等价的 Al 原子和 5 个结晶学不等价的 P 原子以及氧原子,有机客体部分包括 4 个结晶学不对称 C 原子和 2 个结晶学不对称的 N 原子。所有 Al 原子均与周围的 P 原子通过桥氧相连,其中 Al(1)、Al(3)为经典的四面体配位形式 AlO_4 (b:桥连),而 Al(2)和 Al(4)为三角双锥构型的五连接形式。P(1)采用 $\text{PO}_2(\text{=O})_1(\text{OH})_1$ (t:端基)

表 1 AIPO-BDA 的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for AIPO-BDA

Name	AIPO-BDA	Z	2
Empirical formula	$\text{P}_5\text{Al}_4\text{O}_{20}\text{C}_4\text{H}_{15}\text{N}_2$	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	2.102
Crystal system	Triclinic	Absorption coefficient / mm^{-1}	0.697
Space group	$P\bar{1}$	$F(000)$	680
a / nm	0.921 64(12)	Limiting indices	$-12 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 12, -14 \leq l \leq 16$
b / nm	1.022 48(14)	Reflections collected/unique	7 857/5 221, ($R_{\text{int}}=0.0199$)
c / nm	1.260 94(16)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
$\alpha / (^\circ)$	98.098(2)	Data/restraints/parameters	5 221/7/337
$\beta / (^\circ)$	106.227(2)	Goodness-of-fit on F^2	1.051
$\gamma / (^\circ)$	106.147(2)	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.043\ 7, wR_2=0.121\ 9$
Volume / nm^3	1.0647(2)	R indices (all data)	$R_1=0.057\ 5, wR_2=1\ 340$

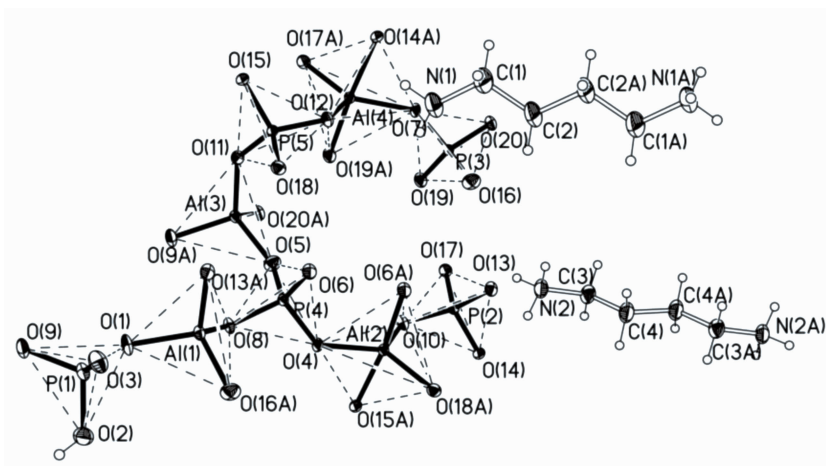


图 4 AlPO-BDA 原子配位环境的热椭圆球图

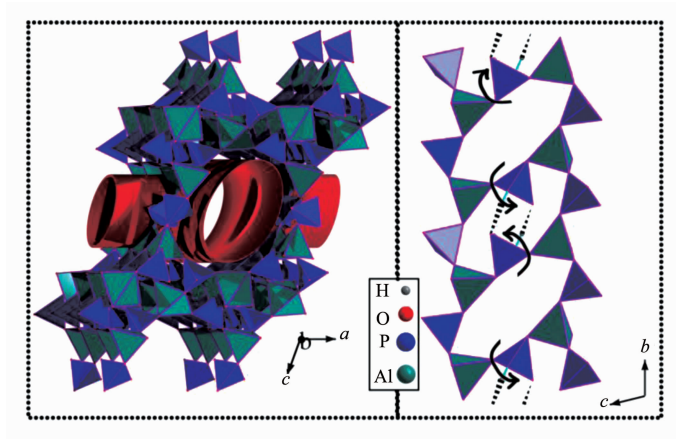
Fig.4 ORTEP diagram of AlPO-BDA showing the local coordination environment

的配位形式,与周围的 2 个 Al 相连,P(2)-P(5)均以 PO_4 的方式与周围的 4 个 Al 原子连接,P-O 键长、O-P-O 键角、Al-O 键长、O-Al-O 键角均在磷酸铝化合物的合理范围。

CCDC:947284。

AlPO-BDA 的无机骨架由 $\text{AlO}_3/\text{AlO}_4$ 与 PO_4 四面体严格交替连接而成。由于存在 $\text{PO}_2(\text{=O})(\text{OH})_1$ 四面体,因而该结构是具有 P=O 和 P-OH 端基的阻断结构。该结构在 $[010]$ 方向上存在椭圆形的 12 元环孔道,图 5 左显示了 AlPO-BDA 的二维 12×8 元环椭

圆形交叉孔道系统。不同于具有相同拓扑骨架的磷酸铝化合物 AlPO-HDA、AlPO-PDA 以及 AlPO-MPMD,此结构中的 $\text{PO}_2(\text{=O})(\text{OH})_1$ 四面体彼此之间存在强烈的分子内氢键作用, $d(\text{D}-\text{A})$ 为 0.258 nm, $\angle(\text{DHA})$ 为 174° (D: 氢键给体, A: 氢键受体)。这种氢键作用构筑了 $\text{P}_2\text{O}_2\text{H}_2$ 假六元环。如图 5 右所示, $\text{PO}_2(\text{=O})(\text{OH})_1$ 四面体沿假六元环的方向旋转,导致了该结构在 $[100]$ 方向上的八元环孔道呈现“近乎封闭”和“尽量张开”两种状态交替排列。

图 5 AlPO-BDA 的交叉孔道示意图(左); $[100]$ 方向的八元环孔道排列示意图(右)Fig.5 2-dimension intersecting channel in AlPO-BDA(left); Arrangement of 8R channels view along $[100]$

2.4 结构导向研究

截止目前,包括本文所报道的 AlPO-BDA, 计量比为 $\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}^{2-}$ 的三维阴离子开放骨架磷酸铝共有 4 例,其他 3 例分别为 AlPO-HDA、AlPO-PDA、AlPO-MPMD, 结构导向剂分别是 1,6-己二胺、1,5-戊二胺和 2-甲基 1,5-戊二胺。这些化合物的无机骨架的拓

扑结构相同,Al、P 的配位状态也相同,可见这四种结构导向剂起到了相同的拓扑结构导向作用。然而通过对比不同结构导向剂对应的无机骨架,我们发现,模板剂的尺寸和几何构型对无机骨架的晶体学对称性及孔道的形状有显著的影响。图 6 和表 2 分别给出了 4 种磷酸铝化合物的粉末 XRD 衍射谱图

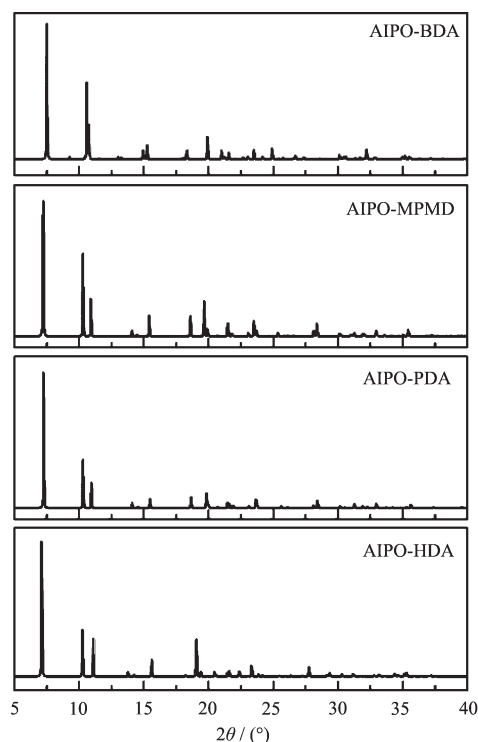


图 6 4 种结构的 XRD 谱图

Fig.6 XRD patterns of four structures

和晶体学参数,从图 6 可以看出 AIPO-PDA 与 AIPO-MPMD 的 XRD 谱图比较一致,而 AIPO-HDA 和 AIPO-BDA 的 XRD 谱图则相差比较大。AIPO-HDA 结晶于对称性相对较高的 Cc (9 号) 空间群, AIPO-BDA 结晶于 $P\bar{1}$ (2 号) 空间群,而 AIPO-PDA 和 AIPO-MPMD 则结晶于对称性最低的 $P1$ (1 号) 空间群。

图 7 展示了 AIPO-BDA、AIPO-HDA、AIPO-PDA 以及 AIPO-MPMD 4 种磷酸铝中的 12 元环孔道形状,可以看出本文所合成的 AIPO-BDA 中的 12 元环孔道的形状同其他 3 个化合物中的 12 元环的孔道形状明显不同。AIPO-BDA 中的 12 元环孔道呈向外翻的椭圆状,而其他 3 种 12 元环孔道则均为心形孔道,这是由于可旋转的 $\text{PO}_{2\text{h}}(=\text{O})_1(\text{OH})_1$ 四面体在 AIPO-BDA 结构中的朝向与在另外三种结构的朝向不同所致。同时,存在于 AIPO-HDA、AIPO-PDA 以及 AIPO-MPMD 3 个结构中 12 元环孔道的褶皱幅度彼此之间也有明显差异。

结构导向剂对产物的自由体积和表面积也有显著的影响。表 3 给出了 4 种磷酸铝化合物中的平均键长、键角、自由体积、表面积以及对应的结构导向

表 2 AIPO-HDA、AIPO-PDA、AIPO-MPMD 和 AIPO-BDA 的晶体学数据

Table 2 Crystallographic data for AIPO-HDA, AIPO-PDA, AIPO-MPMD, and AIPO-BDA

Product	Space group	a / nm	b / nm	c / nm	$\alpha / (^\circ)$	$\beta / (^\circ)$	$\gamma / (^\circ)$	V / nm^3
AIPO-HDA	Cc	1.768 2	0.510 8	2.548 8	90	103.07	90	2.242 43
AIPO-PDA	$P1$	0.924 5	1.228 76	0.506 57	96.018	105.891	102.878	0.548 322
AIPO-MPMD	$P1$	0.509 19	0.905 28	1.274 02	73.821	84.58	74.133	0.554 401
AIPO-BDA	$P\bar{1}$	0.921 64	1.022 48	1.260 94	98.098	106.227	106.147	1.064 7

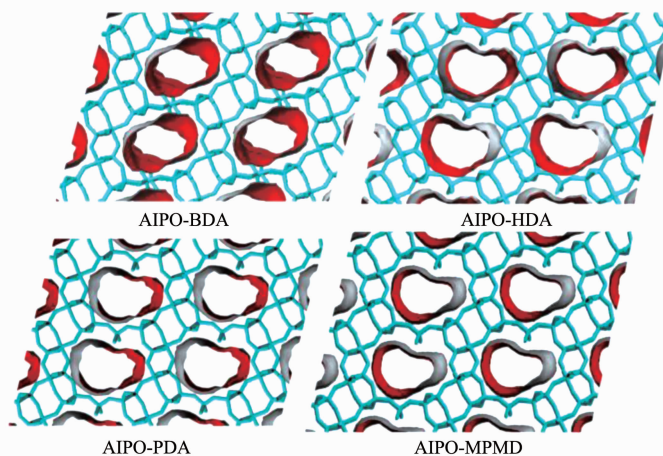


图 7 AIPO-BDA、AIPO-HDA、AIPO-PDA 以及 AIPO-MPMD 中的 12 元环孔道形状

Fig.7 Shape of 12R channels in AIPO-BDA、AIPO-HDA、AIPO-PDA, and AIPO-MPMD

表 3 4 种磷酸铝化合物中的平均键长、键角、自由体积、表面积以及对应的结构导向剂长度
Table 3 Average bond length, bond angle, free volume, surface of the four aluminophosphates and the length of corresponding SDA

Product	Al-O(tetra) ^a / nm	Al-O(penta) ^b / nm	P-Oc / nm	∠ Al-O-Pd / (°)	Free Volume / nm ²	Surface / nm	Length of SDAe / nm
AIPO-BDA	0.174 03	0.182 69	0.152 87	139.186 1	0.151 07	1.147 1	0.627 1
AIPO-PDA	0.174 35	0.182 63	0.152 88	139.525 7	0.162 69	1.179 1	0.628 5
AIPO-MPMD	0.173 69	0.182 77	0.152 93	140.622 8	0.165 93	1.195 4	0.640 9
AIPO-HDA	0.173 77	0.182 69	0.152 58	141.173 3	0.171 75	1.269 9	0.721 0

剂长度, 结果显示孔道的自由体积及表面积按照 AIPO-BDA → AIPO-PDA → AIPO-MPMD → AIPO-HDA 的顺序依次增大。这与 4 种二胺类结构导向剂的长度(N-N 距离)呈现了同样的趋势, 说明自由体积及表面积与二胺类结构导向剂的长度正相关。定量计算表明 N-N 距离同表面积的线性相关系数为 0.96, 显示了极强的线性相关性。为了进一步探究这种相关性的原因, 我们测量了 4 个开放骨架中的平均键长和键角, 发现键长变化不大, 而 Al-O-P 键角则呈现出与自由体积和表面积相同的变化趋势, 这说明无机骨架的键角对结构导向剂的长度变化更敏感。深层次的机理方面的原因有待进一步研究。

3 结 论

在水热条件下, 以 1,4 丁二胺为结构导向剂合成了一例新的阴离子开放骨架磷酸铝化合物 AIPO-BDA, 该化合物具有[010]方向上和[100]方向上的交叉 12 和 8 元环椭圆形交叉孔道系统, 在 8 元环孔道中存在 $\text{PO}_{2n}(\text{=O})_n(\text{OH})_n$ 之间的强分子内氢键相互作用, 从而形成 $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2$ 假六元环。以 1,6-己二胺、1,5-戊二胺或 2-甲基 1,5-戊二胺为结构导向剂在特定的水热条件下也可得到与 AIPO-BDA 非常类似的开放骨架拓扑结构。这些有机胺在一定的条件下具有相同的拓扑结构导向作用, 但是有机胺的尺寸和形状对开放骨架的结晶学对称性及和孔道形状有显著的影响。在 AIPO-BDA 中, 12 元环孔道才形状为外翻的椭圆形, 而在 AIPO-HDA、AIPO-PDA 或 AIPO-MPMD 中, 12 元环的孔道均为心形, 在这些同为心形的 12 元环孔道中, 孔道的褶皱幅度也有明显差异。随着结构导向剂分子中 N-N 之间的距离的增加, 开放骨架的自由体积、表面积以及 Al-O-P 之间的键角也逐渐增加。导致拓扑结构相同而物理属性不同的原因是这些结构中的 Al-O-P 之间的键角变化较大, 而这种变化来自于结构导向剂中的 N-N 之

间的距离变化。二者之间的深层次相关性有待进一步的研究。

参考文献:

- [1] Wilson S T, Lok B M, Flanigen E M. *US Patent*, 4310440. 1982-1-12
- [2] Wilson S T, Lok B M, Messina C A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*(4):1146-1147
- [3] Huo Q, Xu R, Li S, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, *0*(12):845-846
- [4] Yan W, Yu J, Shi Z, et al. *Chem. Commun.*, **2000**, *0*(15): 1431-1432
- [5] Yan W, Yu J, Xu R, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*(9):2517-2519
- [6] Yan W, Yu J, Shi Z, et al. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2001**, *50* (2/3):151-158
- [7] Yu J, Xu R. *Accounts Chem. Res.*, **2003**, *36*(7):481-490
- [8] Yu J, Xu R. *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*(7):593-604
- [9] DUAN Fang-Zheng(段芳正), LI Ji-Yang(李激扬), DING Hong(丁红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**(08):1343-1346
- [10] YAN Ai-Zhen(严爱珍), WANG Jian-Qiang(王坚强), XU Qin-Hua(须沁华). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1992**(4):467-471
- [11] Li Y, Yu J, Xu R. *AIPO Database*: <http://mezeopor.jlu.edu.cn/alpo/>
- [12] Yu J, Xu R. *Database of AIPO Syntheses*: <http://zeobank.jlu.edu.cn/>
- [13] Yu J, Sugiyama K, Zheng S, et al. *Chem. Mater.*, **1998**, *10* (5):1208-1211
- [14] Yu J, Li J, Wang K, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*(12):3783-3787
- [15] Tian T, Li Y, Yan W F, et al. *Chem. Res. Chinese University*, **2011**(03):577-583
- [16] SAINT; 5465 East Cheryl Parkway, Madison, WI 53711-5373, USA, **2000**.
- [17] SHELXTL; Bruker AXS Inc., 5465 East Cheryl Parkway, Madison, WI 53711-5373, USA, **2000**.