第 36 卷第 3 期
2020 年 3 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.36 No.3
435-442

咔咯锰(Ⅲ)配合物催化 RNA 磷酸二酯类似物 HpPNP 的水解断裂反应机理

李 皎[1] 徐 艳[1] 许 旋[1] 徐志广*,[1] 刘海洋*,[2]

([1]华南师范大学化学学院,教育部环境理论化学重点实验室,广州 510006)

([2]华南理工大学化学与化工学院,广州 510641)

摘要:采用密度泛函 B3LYP 方法研究了咔咯锰(Ⅲ)配合物催化水解断裂 RNA 磷酸二酯类似物 2-羟丙基-4-硝基苯基磷酸酯(HpPNP)的反应机理以及中位取代基的性质和数目对反应能垒的影响。计算结果表明:断裂反应以特殊碱催化(SBC)机理进行,咔咯锰(Ⅲ)配合物与 HpPNP 形成双氢键和双配位独特的过渡态结构,经由 P-O 键断裂后形成产物。与无催化剂时相比,带吸电子取代基的咔咯锰(Ⅲ)配合物的催化能使反应能垒下降 4%~34%。咔咯锰(Ⅲ)配合物中位的吸电子取代基效应能显著降低反应能垒,促进水解断裂反应的进行。

关键词:咔咯;锰;RNA;2-羟丙基-4-硝基苯基磷酸酯;水解机理;取代基效应

中图分类号:O614.71+1 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-4861(2020)03-0435-08

DOI:10.11862/CJIC.2020.064

Mechanism of Catalytic Hydrolysis Cleavage of RNA Phosphodiester Analogue HpPNP by Corrole Manganese(Ⅲ) Complex

LI Jiao[1] XU Yan[1] XU Xuan[1] XU Zhi-Guang*,[1] LIU Hai-Yang*,[2]

([1]*Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Ministry of Education, School of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou* 510006, *China*)

([2]*School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou* 510641, *China*)

Abstract: The mechanism of catalytic hydrolysis cleavage of RNA phosphodiester analogue 2-(hydroxypropyl)-4-nitrophenyl phosphate (HpPNP) by corrole manganese(Ⅲ) complex were studied by density functional theory B3LYP method. And the influence of the reaction energy barrier for the property and number of the *meso*-substituents were also investigated. The results show that the fracture reaction is carried out by special base catalysis (SBC) mechanism, and the corrole manganese(Ⅲ) complex forms a unique transition state structure of double hydrogen bond and double coordination with HpPNP, and then the product is formed after the P-O bond is broken. Corrole manganese(Ⅲ) complexes with electron-absorbing substituents can reduce the energy barrier by 4% to 34% compared with that without catalyst. The electron absorbing substituent effect in corrole manganese(Ⅲ) complexes can significantly reduce the reaction energy barrier and promote the hydrolysis fracture reaction.

Keywords: corrole; manganese; RNA; 2-(hydroxypropyl)-4-nitrophenyl phosphate; hydrolysis mechanism; substituent effect

收稿日期:2019-08-23。收修改稿日期:2019-12-12。

国家自然科学基金(No.21671068)和广东省自然科学基金(No.S2012010008763, 2017A050506048)资助项目。

*通信联系人。E-mail:chzgxu@scnu.edu.cn,chhyliu@scut.edu.cn

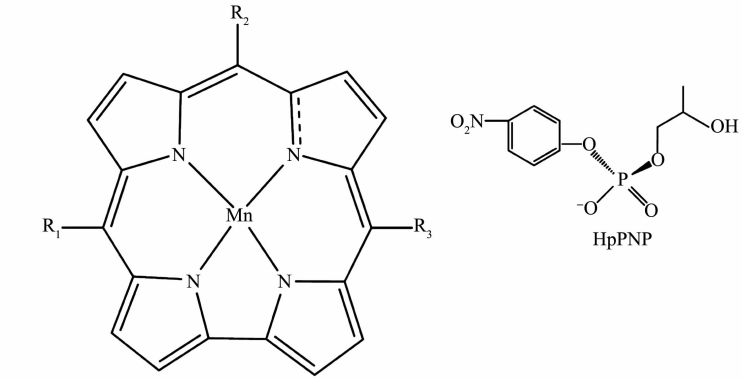
0 引 言

咔咯是一类具有 18π 电子共轭体系的类卟啉大环化合物[1],环中有三个亚胺基团,比较容易进行酸式解离反应,形成三价阴离子配体,其空腔小能与金属离子形成稳定的高价咔咯金属配合物[2-6]。实验研究发现金属咔咯配合物能够与 DNA 相互作用并催化断裂 DNA,在光动力治疗和抗肿瘤等生物医学应用方面具有良好前景,咔咯金属配合物和 DNA 的相互作用及其核酸酶活性逐渐成为生物化学领域的热点研究之一[7-15]。咔咯锰(Ⅲ)配合物的活性中心锰离子具有良好的氧化还原特性,且结构稳定,因此在结合 DNA、催化氧化 DNA 断裂等方面具有较好的化学生物活性[7]。但是其断裂位置以及机理仍无法从现有实验研究中得到很好的解答。

磷酸酯及其衍生物广泛地存在于各种生物分子中,其动力学稳定性在遗传信息的储存和代谢过程中发挥关键的作用[16]。磷酸二酯结构为 DNA 和 RNA 骨架的重要组成结构,在 DNA 和 RNA 核苷酸之间的磷酸二酯键可以被催化氧化裂解或水解[17]。DNA、RNA 的复制和翻译都与磷酸酯的裂解密切相关,因此深入了解磷酸二酯的水解机理具有重要的意义。一般认为在水解过程中,亲核分子与体系的磷中心原子之间的亲核进攻过程会使离去基团 P-O 键断裂并产生解离[18-19]。其反应过程主要有一般碱催化(GBC)和特殊碱催化(SBC)两种机理[20-23]。在实际研究中,选用 RNA 磷酸二酯的类似物 2-羟丙基-4-硝基苯基磷酸酯(HpPNP)作为磷酸二酯结构的参照物的研究较多[17,20-21,24]。因此,我们从理论上研究咔咯锰(Ⅲ)金属配合物催化 RNA 磷酸二酯类似物 HpPNP 的水解断裂反应,探究其水解断裂机理及中位取代基性质对反应的影响,从分子水平上了解这类化合物水解断裂磷酸二酯键链的作用机制。

1 计算方法

首先以 5,10,15-三(五氟苯基)咔咯锰(TPFC)配合物 **1** 为模型,研究其催化 HpPNP 水解反应机理,然后在咔咯环上的中位 5、10 和 15 同时引入吸电子基团(-CN、-OCH_3)和供电子基团(-NH_2、-CH_2CH_3)构成 4 个配合物系列(**2~5**)研究取代基性质对反应的影响;另一方面再以中位被-C_6F_5 取代,构成一取代、二取代和三取代等 5 个配合物(**1**,**6a~7b**)研究取代基数量对反应的影响,配合物的结构见图 1。我们课题组参考以往文献发现 B3LYP[25]方法优化的结构更接近实验值[26],因此本文采用密度泛函理论的 B3LYP 方法,锰离子用 LanL2DZ 基组,磷原子用 6-311G* 基组,C、N、H、O、F 用 6-31G* 基组。有关理论计算显示咔咯锰(Ⅲ)配合物五重态最稳定[26],因此本文所有配合物分子均为五重态。各反应物、生成物优化构型的振动频率均无虚频,表明分子构型稳定,各过渡态化合物有且仅有一个虚频,并经 IRC 验证,获得相应的反应物和产物结构。以上所有的计算过程均使用



1: R_1=-C_6F_5, R_2=-C_6F_5, R_3=-C_6F_5
2: R_1=-NH_2, R_2=-NH_2, R_3=-NH_2
3: R_1=-C_2H_5, R_2=-C_2H_5, R_3=-C_2H_5
4: R_1=-OCH_3, R_2=-OCH_3, R_3=-OCH_3
5: R_1=-CN, R_2=-CN, R_3=-CN
6a: R_1=-C_6F_5, R_2=-H, R_3=-H
6b: R_1=-H, R_2=-C_6F_5, R_3=-H
7a: R_1=-C_6F_5, R_2=-C_6F_5, R_3=-H
7b: R_1=-C_6F_5, R_2=-H, R_3=-C_6F_5

图 1 咔咯锰(Ⅲ)配合物结构

Fig.1 Structures of corrole manganese(Ⅲ) complexes

Gaussian09[27]程序完成。

2　结果与讨论

2.1　水解反应机理

经过对咔咯锰(Ⅲ)配合物催化 HpPNP 水解反应过渡态构型的多次尝试计算，找出在 OH^-作用下以 SBC 机理进行水解反应的过渡态 TS,并通过 IRC 方法得到反应物和产物结构，获得磷酸二酯类似物 HpPNP 的一条可能水解途径，如图 2 所示。以 5,10,15-三(五氟苯基)咔咯锰(TPFC)配合物 **1** 为例,在过渡态(TS)时,水分子与 O_a 和磷酰基团上的 O 原子形成双氢键结构。在水解过程中(见图 3),锰离子与进攻的 O_a 原子之间的配位键长从 0.195 7 nm 增加到 0.229 0 nm，锰离子与 O_b 原子之间的距离从 0.569 0 nm 减少到 0.209 6 nm,Mn 与 O_a、O_b 原子形成双配位结构,该结构能稳定过渡态的构型。P 原子与进攻的 O_a 原子之间的距离从 0.420 3 nm 减少到 0.220 6 nm,P 原子与离去的 O_c 原子之间的键长由 0.176 2 nm 增加到 0.181 1 nm。随着水解反应继续进行,最终 P-O_c 键断裂,P-O_a 键形成,键长为 0.165 3 nm,Mn-O_b 形成有效配位键长 0.207 8 nm。表明在咔咯锰(III)配合物催化作用下 P-O_a 产生键合作用,削弱 P-O_c 键。无催化剂中性条件下的过渡态如图 3 中 TS(uncatalyzed),与配合物 **1** 中的 TS 对比,P 原子与进攻的 O_a 原子之间的距离从 0.297 3 nm 减少到 0.220 6 nm,P 原子与离去的 O_c 原子之间的键长由 0.193 0 nm 减少到 0.181 1 nm，说明在催化剂的作用下,过渡态从一个松散的结构到一个紧凑的结构。

电荷转移在化学反应中也是基本的过程之一,根据 NPA(自然电荷布局分析),各反应态的平衡构型

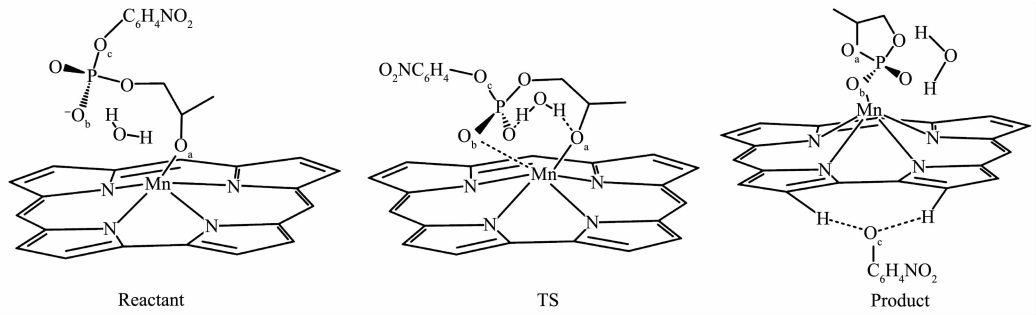


图 2　咔咯锰(Ⅲ)配合物催化 HpPNP 水解反应机理简图

Fig.2　Schematic diagram of HpPNP hydrolysis reaction mechanism of corrole manganese(Ⅲ) complex

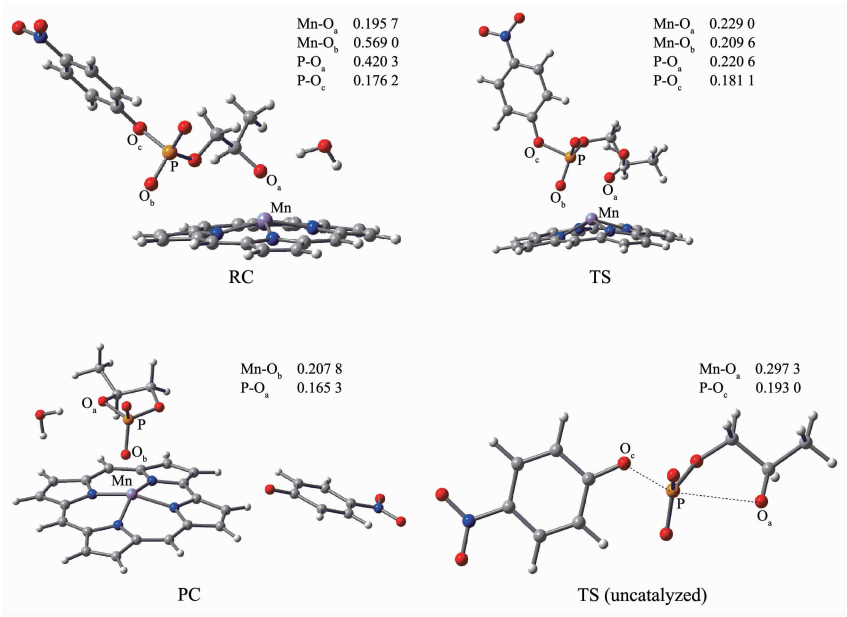


图 3　配合物 **1** 催化 HpPNP 水解过程中的反应物、过渡态和产物的几何优化构型及主要键长(nm)

Fig.3　Optimal configurations of reactant, transition state and product with some bond length (nm) during HpPNP hydrolysis catalyzed by complex **1**

的重要原子或基团的电荷列于表 1，随着反应的进行，HpPNP 中作为离去的基团-O-C_6H_4-NO_2 带的负电荷增加，从–0.665 至–0.692，离去时增至–0.968，咔咯锰的负电荷从–0.527 减至–0.198，说明水解反应过程中负电荷从咔咯锰转移到离去基团-O-C_6H_4-NO_2 上面，导致离去基团容易解离，P-O_c 键断裂。

表 1 配合物 1 各反应态的 NPA 电荷

Table 1 NPA charge of reactant, transition state and product for complex 1

	RC	TS	PC
Q-O-C_6H_4-NO_2	–0.665	–0.692	–0.968
Q Corrole Mn	–0.527	–0.308	–0.198

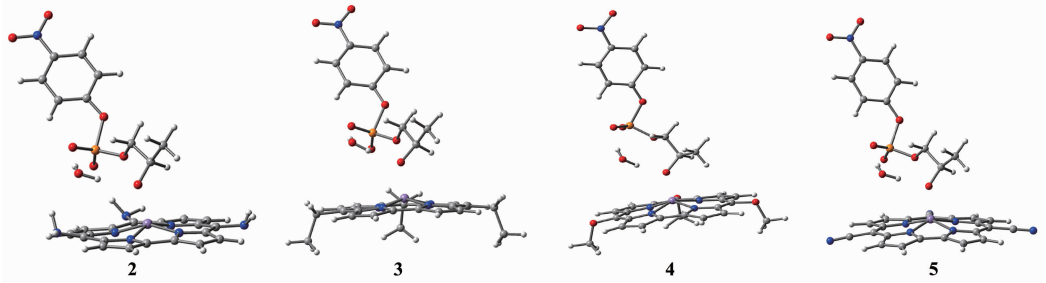
通过计算 HpPNP 分别在无催化剂中性条件和咔咯锰(Ⅲ)配合物 **1** 催化条件下的水解反应能垒，以反应物优化得到的零点校正能为零势能面，得出 HpPNP 水解反应能垒(Supporting information)。咔咯锰(Ⅲ)配合物 **1** 催化 HpPNP 水解的反应能垒为 77.23 kJ·mol^{-1}，明显低于无催化剂时的计算水解反应能垒 96.05 kJ·mol^{-1} 和实验值 118.30 kJ·mol^{-1} [17]。同时，也低于文献报道 Zn(OH):[12]aneN$_3$ 配合物催化 HpPNP 水解的计算反应能垒 92.39 kJ·mol^{-1} [24]。这说明咔咯锰(Ⅲ)配合物能明显降低 HpPNP 水解的反应能垒，加快反应速率。

2.2 中位取代基作用下的咔咯锰配合物催化 HpPNP 水解反应

在咔咯环上的中位引入不同的吸电子基团(-CN、-OCH_3)和供电子基团(-NH_2、-CH_2CH_3)构成 4 个配合物，考察中位取代基对水解反应的影响。对咔咯锰(Ⅲ)中位不同取代基的反应物 **1~5** 的结构进行几何优化，优化结构如图 4 所示，从图中可以看出反应物结构相似。优化的部分几何结构参数列于表 2，从表中可见，随着取代基吸电子能力的增强，Mn-O_a 键长呈规律性缩短，从 0.200 6 nm 减少到 0.193 6 nm，其它结构参数并没有发生明显变化，说明反应前中位取代基对反应物构型影响并不明显。

计算中位不同取代基的咔咯锰(Ⅲ)配合物催化 HpPNP 水解反应的过渡态，结构见图 5。各配合物的过渡态结构相似，形成双氢键结构和双配位结构。几何结构优化所得参数见表 3，随着取代基的吸电子性能增加，Mn-O_b 的键长呈规律性缩短，从 0.236 0 nm 减少到 0.196 2 nm，进攻基团的 P-O_a 键长从 0.235 1 nm 逐渐减少至 0.216 1 nm，过渡态结构越来越紧凑。

对各配合物的反应态和过渡态进行二级微扰稳定化能分析(表 4)，与反应态相比，过渡态 P 与 O_c 间的 E(2)有不同程度的下降，进攻基团 P 与 O_a 间的 E(2)值大于 190 kJ·mol^{-1} 且 E(2)值不断增加，随着取



White: hydrogen, Gray: carbon, Blue: nitrogen, Purple: manganese, Red: oxygen, Orange: phosphorus

图 4 反应物**2~5** 的几何优化结构图

Fig.4 Optimized geometrical structures of reactants **2~5**

表 2 反应物 1~5 的部分键长

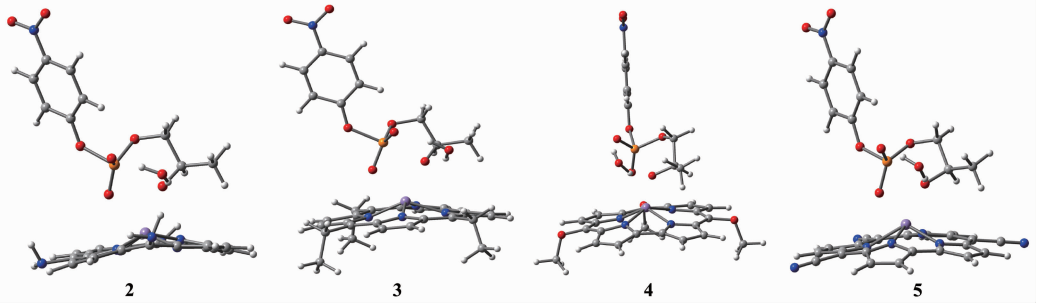
Table 2 Selected bond lengths of reactants 1~5

Complex	Substituent	d(Mn-O_a) / nm	d(Mn-O_b) / nm	d(P-O_c) / nm	d(P-O_a) / nm
2	-NH_2	0.200 6	0.579 9	0.176 3	0.422 3
3	-C_2H_5	0.197 6	0.586 6	0.177 6	0.420 8
4	-OCH_3	0.195 8	0.648 3	0.178 1	0.424 6
1	-C_6F_5	0.195 7	0.569 0	0.176 2	0.420 3
5	-CN	0.193 6	0.576 4	0.176 5	0.419 7

代基吸电子能力的增强,P 与 O_a 间的作用逐渐增大。为进一步探讨取代基对配合物前线轨道能级的影响,对各个配合物的前线分子轨道进行分析,具体数据见表 5。从表中可以看出,取代基的吸电子效应使体系各轨道能下降,其中占据轨道能下降明显,HOMO 轨道主要分布在咔咯骨架上,LUMO 轨道主要分布在离去基团上(轨道图见 Supporting information)。

对各个配合物催化 HpPNP 水解反应能垒进行分析,具体数据见表 6。表中数据显示随着取代基吸电子能力的增强,HpPNP 水解能垒由 104.81 kJ·mol^{-1}(含-NH_2 配合物 **2**)降低至 63.76 kJ·mol^{-1}(含-CN 配合物 **5**),可见吸电子取代基将显著降低反应能垒,有利于水解反应的进行。

从反应态到过渡态,随着取代基吸电子能力的增强,P-O_c 的键长增加的幅度逐渐减小,例如配合物 **2** 和 **5** 的 P-O_c 键长增加值分别为 0.006 7 和 0.001 5 nm,导致体系过渡态的能量上升幅度也相应减少;同时,P-O_a 的键长缩短的幅度增大,例如配合物 **2** 和 **5** 的 P-O_a 键长减少值分别为 0.187 2 和 0.203 6 nm,



White: hydrogen, Gray: carbon, Blue: nitrogen, Purple: manganese, Red: oxygen, Orange: phosphorus

图 5　反应物 **2~5** 过渡态的几何优化结构图

Fig.5　Optimized geometrical structures of transition states of reactants **2~5**

表 3　反应物 1~5 过渡态的部分键长

Table 3　Selected bond lengths of transition states of reactants 1~5

Complex	Substituent	d(Mn-O_a) / nm	d(Mn-O_b) / nm	d(P-O_c) / nm	d(P-O_a) / nm
2	-NH_2	0.231 2	0.236 0	0.183 0	0.235 1
3	-C_2H_5	0.225 5	0.231 4	0.184 0	0.228 3
4	-OCH_3	0.225 8	0.224 7	0.183 7	0.225 0
5	-CN	0.218 3	0.196 2	0.178 0	0.216 1

表 4　不同中位取代咔咯 Mn(Ⅲ)配合物的 *E*(2)

Table 4　*E*(2) of Corrole Mn(Ⅲ) complexes with different *meso* substituents

kJ·mol^{-1}

Complex	**2**	**3**	**4**	**1**	**5**
RC P-O_c	1 143.06	1 104.57	1 082.79	1 242.30	1 195.27
TS P-O_c	1 045.30	1 072.09	1 066.86	1 115.02	1 145.11
TS P-O_a	194.58	228.44	250.09	286.96	304.14

表 5　不同中位取代咔咯 Mn(Ⅲ)配合物的轨道能

Table 5　Orbital energies of corrole Mn(Ⅲ) complexes with different meso substituents

a.u.

Complex	**2**	**3**	**4**	**1**	**5**
Substituent	-NH_2	-C_2H_5	-OCH_3	-C_6F_5	-CN
E_{HOMO}	0.052 2	0.028 7	0.018 8	−0.003 9	−0.020 3
E_{LUMO}	0.070 9	0.077 8	0.081 9	0.069 2	0.059 0

表 6 不同取代基配合物水解反应的反应能垒

Table 6 Reaction energy barriers of hydrolysis reaction of the complexes with different substituents

kJ·mol^{-1}

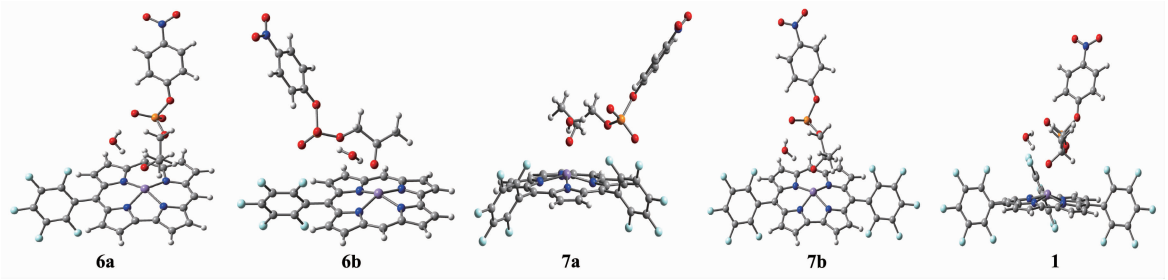
Complex	**2**	**3**	**4**	**1**	**5**
Energy barrier	104.81	92.09	81.49	77.23	63.76

导致体系过渡态的能量下降幅度增大。两者共同作用下，导致上述体系的反应能垒随取代基吸电子能力的增强而下降。因此在上述 5 个体系中，含强吸电子基-CN 的配合物 **5** 催化 HpPNP 水解的反应能垒最低。

2.3 取代数对咔咯锰配合物催化 HpPNP 水解反应的影响

当中位取代基为五氟苯基时，探究取代基数目对咔咯锰(Ⅲ)配合物催化 HpPNP 水解的影响。对反应物 **1**，**6a~7b** 在五重态下的结构进行几何优化，优化结构如图 6 所示，各体系优化的部分作用键长列于表 7。各键长并没有发生明显变化，说明反应前中位五氟苯基的取代数对咔咯锰(Ⅲ)配合物与 HpPNP 作用影响并不明显。

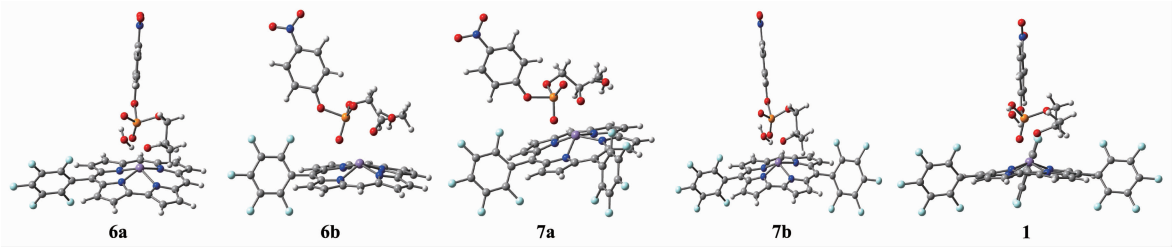
咔咯锰(Ⅲ)配合物 **1**，**6a~7b** 催化 HpPNP 水解反应的过渡态见图 7，各配合物的过渡态结构均呈双配位和双氢键结构。几何结构优化所得部分键长见表 8。从表 8 可见，随着五氟苯基数目的增加，Mn-O_b 键长从单(五氟苯基)咔咯锰配合物的 0.223 3 nm 减至双(五氟苯基)咔咯锰配合物的 0.215 6 nm，而三(五



White: hydrogen, Gray: carbon, Blue: nitrogen, Purple: manganese, Red: oxygen, Orange: phosphorus

图 6 反应物 **1**, **6a~7b** 的几何优化结构图

Fig.6 Optimized geometrical structures of reactants **1**, **6a~7b**



White: hydrogen, Gray: carbon, Blue: nitrogen, Purple: manganese, Red: oxygen, Orange: phosphorus

图 7 反应物 **1**, **6a~7b**过渡态的几何优化结构图

Fig.7 Optimized geometrical structures of transition states of reactants **1**, **6a~7b**

表 7 反应物 **1, 6a~7b** 的部分键长

Table 7 Selected bond length parameters of reactants 1, 6a~7b

Complex	d(Mn-O_a) / nm	d(Mn-O_b) / nm	d(P-O_c) / nm	d(P-O_a) / nm
6a	0.197 0	0.566 0	0.177 6	0.415 7
6b	0.196 9	0.579 4	0.177 3	0.417 3
7a	0.196 4	0.570 1	0.176 8	0.417 8
7b	0.196 0	0.564 9	0.177 0	0.415 3
1	0.195 7	0.569 0	0.176 2	0.420 3

氟苯基)咔咯锰配合物降至 0.2096 nm。P-O_c 键长从单(五氟苯基)咔咯锰配合物的 0.183 5 nm 减至双(五氟苯基)咔咯锰配合物的 0.182 1 nm,而三(五氟苯基)咔咯锰配合物降至 0.181 1 nm。过渡态结构越来越紧凑。而配合物 **6b** 和 **7a** 由于受到五氟苯基与 HpPNP 中苯环的排斥作用,导致 P-O_a 键的键长缩短。

对各配合物的反应态和过渡态进行了二级微扰稳定化能分析(表 9)。与反应态相比,过渡态 P 与 O_c 间的 $E(2)$有不同程度的下降,进攻基团 P 与 O_a 间的 $E(2)$值大于 245 kJ·mol^{-1},$E(2)$值总体逐渐增大,而配合物 **7b** 可能是空间位阻小导致进攻基团 P 与 O_a 间的 $E(2)$值较小,随着五氟苯基数目的增多,P 与 O_a 间的作用总体增大。从表 10 中可以看出随着吸电子取代基数目的增加,HOMO 占据轨道能下降明显,LUMO 轨道能没有明显变化。

对各个配合物催化 HpPNP 水解反应能垒进行分析,具体数据见表 11,发现随着五氟苯基数目的增多,反应能垒由 85.74 kJ·mol^{-1} 减至 77.23 kJ·mol^{-1},说明在咔咯锰(Ⅲ)配合物的中位引入不同数目的五氟苯基能显著降低水解反应能垒,促进水解断裂反应的进行。

另一方面,上述取代基数目的变化导致反应能垒变化幅度约为 8 kJ·mol^{-1},而吸电子取代基性质变化导致反应能垒变化幅度大大提升到 41 kJ·mol^{-1},远大于取代基数目的变化对反应能垒的影响。理论上,在 HpPNP 水解反应中,咔咯锰(Ⅲ)配合物中位引入强吸电子基团能获得更低的反应能垒。

表 8　反应物 1, 6a~7b 过渡态的部分键长

Table 8　Selected bond length parameters of transition states of reactants 1, 6a~7b

Complex	d(Mn-O_a) / nm	d(Mn-O_h) / nm	d(P-O_c) / nm	d(P-O_a) / nm
6a	0.226 7	0.223 3	0.183 5	0.224 9
6b	0.228 9	0.220 7	0.183 1	0.222 6
7a	0.230 1	0.215 6	0.182 3	0.221 2
7b	0.226 4	0.217 3	0.182 1	0.224 7
1	0.229 0	0.209 6	0.181 1	0.220 6

表 9　不同中位取代咔咯 Mn(Ⅲ)配合物的二级微扰稳定化能

Table 9　$E(2)$ of corrole Mn(Ⅲ) complexes with different *meso* substituents

kJ·mol^{-1}

Complex	**6a**	**6b**	**7a**	**7b**	**1**
RC P-O_c	1 102.52	1 106.36	1 126.00	1 122.75	1 242.30
TS P-O_c	1 076.22	1 084.30	1 101.43	1 042.12	1 115.02
TS P-O_a	250.38	264.43	281.23	247.54	286.96

表 10　不同中位取代咔咯 Mn(Ⅲ)配合物的轨道能

Table 10　Orbital energies of corrole Mn(Ⅲ) complexes with different *meso* substituents

a.u.

Complex	**6a**	**6b**	**7a**	**7b**	**1**
E_{HOMO}	0.015 2	0.013 9	0.003 7	0.004 4	−0.003 9
E_{LUMO}	0.076 6	0.078 1	0.074 1	0.074 2	0.069 2

表 11　不同取代基配合物水解反应的反应能垒

Table 11　Reaction energy barriers of hydrolysis reaction of the complexes with different substituents

kJ·mol^{-1}

Complex	**6a**	**6b**	**7a**	**7b**	**1**
Energy barrier	85.74	85.56	82.26	82.04	77.23

3 结 论

探究了咔咯锰(Ⅲ)催化 HpPNP 水解断裂的反应机理并探讨了中位取代基对水解反应的影响，水解的关键在于 P-O_a 键的形成与 P-O_c 键的断裂，在过渡态时水分子与 O_a 和磷酰基团上的 O 原子形成双氢键结构，Mn 与 O_a、O_b 原子形成双配位结构。其中含-CN 取代基的配合物 **6** 反应能垒最低为 63.76 kJ·mol^{-1}，为无催化剂反应能垒的 66%左右，并且随着取代基吸电子能力的增强，水解反应能垒有明显降低。

Supporting information is available at http://www.wjhxxb.cn

参考文献：

[1] Johnson A W, Kay I T. *J. Chem. Soc.*, **1965**,**223**:1620-1629

[2] Kadish K M, Erben C, Ou Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2000**,**39**:3312-3219

[3] Gross Z, Galili N, Simkhovich L, et al. *Org. Lett.*, **1999**,**1**:599-602

[4] Paolesse R, Jaquinod L, Nurco D J, et al. *Chem. Commun.*, **1999**,**30**:1307-1308

[5] Gryko D T, Jadach K. *J. Org. Chem.*, **2001**,**66**:4267-4275

[6] Ghosh A, Wondimagegn T, Parusel A B J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:5100-5104

[7] LIU Hai-Yang(刘海洋), LIU Lan-Ying(刘兰英), ZHANG Lei(张雷), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2007**,**28**:1628-1630

[8] Shi L, Liu H Y, Si L P, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2010**,**21**:373-375

[9] Lu J, Liu H Y, Shi L, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **2011**,**22**:101-104

[10]SHI Lei(史蕾), JIANG Huan-Feng(江焕峰), YIN Wei(尹伟), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2012**,**28**:465-469

[11]Huang J T, Wang X L, Zhang Y, et al. *Transition Met. Chem.*, **2013**,**38**:283-289

[12]HUANG Jun-Teng(黄俊腾), ZHANG Yang(张阳), WANG Xiang-Li(王湘利), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**:1649-1656

[13]ZHANG Yang(张阳), CHEN Huan(陈欢), WEN Jin-Yan(闻金燕), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2013**,**34**:2462-2469

[14]Zhang Y, Wang Q, Wen J Y, et al. *Chin. J. Chem.*, **2013**,**31**:1321-1328

[15]Zhang Y, Wen J Y, Wang X L, et al. *Appl. Organomet. Chem.*, **2014**,**28**:559-566

[16]Zhang X, Liu X, Phillips D L, et al. *ACS Catal.*, **2016**,**6**:248-257

[17]Gao H, Ke Z, Deyonker N J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:2904-2915

[18]LIU Chang-Lin(刘长林), YU Si-Wang(余四旺), XUN Hui-Bi(徐辉碧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2000**,**3**:374-384

[19]Zhang X, Gao H, Xu H Y, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2013**,**368**:53-60

[20]Feng G, Mareque J C, Torres R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:13470-13471

[21]Fan Y, Gao Y Q. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**:905-913

[22]Morrow J R, Amyes T L, Richard J P. *Acc. Chem. Res.*, **2008**,**41**:539-548

[23]Livieri M, Mancin F, Saielli G, et al. *Chem.-Eur. J.*, **2007**,**13**:2246-2256

[24]Zhang X P, Zhu Y J, Gao H, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**,**53**:11903-11912

[25]Becke A D. *J. Chem. Phys.*, **1993**,**98**:5648-5652

[26]HE Jing(何婧), XU Zhi-Guang(徐志广), ZENG Yun-Xiu(曾允秀), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2012**,**28**:1658-1664

[27]Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian* 09, *Revision A*.02; Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2009**.