

• 研究论文 •

几个超分子体系中非常规键的 AIM 分析

朱瑞新^a 祝诗发^a 周俊红^b 陈敏伯^{*,a,b}

(^a中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

(^b华东理工大学化学系 上海 200237)

摘要 对五个含氟分子自组装形成的晶体进行了 AIM (Atoms in Molecules)分析, 观察到、并定量地描述了这些晶体中大量存在的氟原子相关的非常规弱相互作用力; 并且找到一个完全由 F···O 弱相互作用主导的超分子自组装晶体。

关键词 超分子; 非常规键; 氟原子; AIM 分析

AIM Analysis of Unconventional Bonds in Some Supramolecular Systems

ZHU, Rui-Xin^a ZHU, Shi-Fa^a ZHOU, Jun-Hong^b CHEN, Min-Bo^{*,a,b}

(^a Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

(^b Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Five crystals containing fluorine atoms were prepared. The electronic structures of these crystals were studied theoretically and a lot of unconventional weak interaction were found. Particularly, one of these crystals was self-assembled by overwhelming weak F···O bonds, not hydrogen bonds.

Keywords supramolecule; unconventional bond; fluorine atom; AIM analysis

分子化学与超分子化学是两大热门的研究主题, 分子化学领域主要着重于分子间的作用力, 研究的主题大多涉及原子间的成键作用。而超分子化学, 是研究分子间非共价键作用的一门学科, 最早是由 Lehn^[1]提出来的,

其形成的原因主要是由分子与分子间的作用力将两种或两种以上的化学物种结合在一起, 形成高度复杂且具有组织的物体(图 1)。

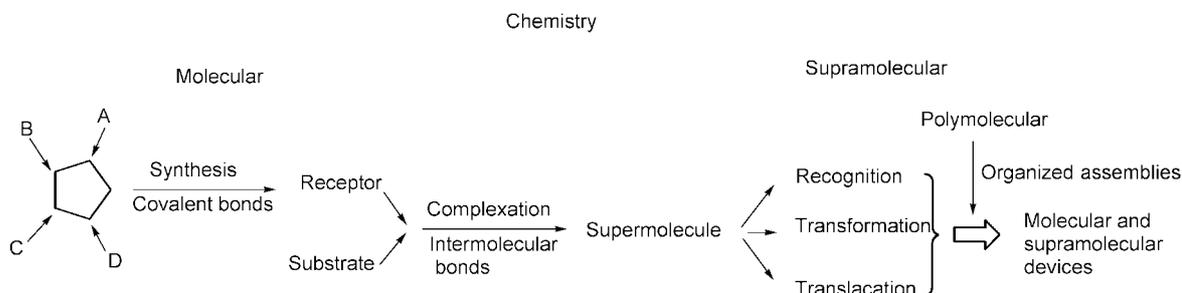


图 1 化学学科的两大热门领域
Figure 1 Two hot fields in chemistry

* E-mail: mbchen@mail.sioc.ac.cn

Received October 12, 2005; revised December 10, 2005; accepted December 19, 2005.

这个特殊超分子除了拥有单体的一些特性之外,还产生了新的结构与物理性质.超分子是通过自组装(Self-assembling)和分子识别(Molecular recognition)过程形成的^[2,3].由于超分子具有新奇的结构与特性,可以提供化学家新的思考方向与挑战,所以使得超分子的相关研究在近十年来有蓬勃的发展.事实上,超分子并不只存在于化学家的人造系统中.对于生物体而言,高度复杂且高效率的分子处处可见.分子间的作用力掌控所有生化程序中的专一性、特定反应、调节机制.例如酶的催化,配体与受体的结合,免疫系统中抗体-抗原的结合,DNA中遗传基因密码的存储与识别以及神经和细胞间的信息传递与调节等.因此科学家们可藉由生物系统设计出较简单的超分子模型,探讨其自我组装及自我识别的基本原理,以便更能进一步应用在材料科学上.

根据其驱动力的不同,大致可以将超分子分为以下几类:

(1)静电力主导;(2)氢键主导;(3)Pi-Pi作用主导;(4)配位键主导.

其中第(2),(4)中主导的超分子具有更加广泛和实际的运用领域.表1简略地列举了氢键主导和配位键主导的超分子主要特点和参数.

表1 氢键主导和配位键主导的超分子主要特点和参数

Table 1 Main characteristics and parameters dominated by hydrogen bonds and coordinated bonds

驱动力类型	氢键主导	配位键主导
主要特点	高度选择性,方向性	金属的特殊物理和化学性质
主要领域	固态材料结构,识别器件	磁,光和催化领域

近年来,氟原子引起的非共价键相互作用引起了大家的广泛兴趣;从材料科学到生物科学,与氟原子有关的相互作用有着重要的应用^[4].这些相互作用一般可以分为:芳基-全氟芳基, C—F \cdots H, C—F \cdots O, C—F \cdots π , F \cdots F和 C—F \cdots M(M为金属)中的相互作用^[5].然而过去的有关研究主要集中在芳基与全氟芳基之间,及氢键之间的相互作用.很少有关于 C—F \cdots π , F \cdots F和 C—F \cdots M中相互作用的报道, C—F \cdots O中的相互作用就报道得更加少^[6].

化合物的电子云密度 $\rho(\mathbf{r})$ 可以通过实验观测到,例如通过 X-ray 衍射获得^[7].按照 Hohenberg-Kohn 第一定理,电子密度是决定分子性质的唯一因素.在此基础上, Bader 等^[8]创立了电子密度的拓扑分析方法,即分子中的原子方法 (Atom-in-molecule, AIM).这一方法可以对分子中相邻原子边界的划分、键径(Bond path)、键临界

点(Bond critical point, BCP)给出清晰的描述.它将整个分子的电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 的拓扑拆分到其组成原子或官能团上,并且提供了键及非键相互作用的定量描述^[9].根据 Bader 等^[8]提出的分子中原子的电子密度拓扑分析理论,一个分子的电子密度分布的拓扑性质取决于电荷密度的梯度矢量场 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ 和 Laplacian 量 $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$.电荷密度的 Laplacian 量 $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ 是 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ 的二阶导数,并且有 $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, 此处 λ_i 为临界点处电荷密度的 Hessian 矩阵本征值.如果 Hessian 矩阵的三个本征值为一正两负,记作(3,-1)临界点,称为临界点(BCP),表明两原子间成键.如果相邻的两个原子之间存在着成键作用,那么一定有一条从临界点出发连接两原子的键径存在.一般来讲,对于同种类型的键来说, $\rho(\mathbf{r})$ 越大,该化学键的强度越强.在过去的十年中,分子中的原子方法已经被广泛地使用在化学键的分析中. AIM 方法已经成为一个表征非键相互作用的独特工具^[8,10].键临界点处的电子密度 $\rho(\text{BCP})$ 的绝对值可以用来定量地衡量弱相互作用的强度.

从量子化学的角度看,氢键的形成无非就是氢原子周围的电子云同氮、氧或氟等原子的电子云在两者之间存在一定的分布.因此,芳基-全氟芳基, C—F \cdots H, C—F \cdots O, C—F \cdots π , F \cdots F 和 C—F \cdots M 之间存在作用并不奇怪.尽管这些相互作用相对较弱,但是由于体系密集了很多这样的作用,因而宏观上同样可以像氢键一样主导着超分子的形成.本文对与氟原子有关的弱相互作用主导的超分子体系(五个晶体)进行了 AIM 分析.

1 实验方法

X 射线衍射数据是由高质量单晶在 293(2) K 温度下用 Bruker SMART 探头晶体衍射仪采集得到的.数据采集过程由 SMART 监控,并采用 SAINT18 和 SADABS19 软件处理得到晶体结构.

2 计算方法

在 Gaussian-03 程序^[11],使用密度泛函 DFT 方法(B3LYP^[12]),选择 6-31+G** 基组^[13]计算得到波函数,并用 AIM2000 程序包^[14]计算和分析了其电子密度.

3 结果与讨论

3.1 晶体 I——全氟对苯二酸晶体

全氟对苯二酸晶体的结构见图 2a~2e.其中非常规键和氢键的 AIM 分析结果见表 2.

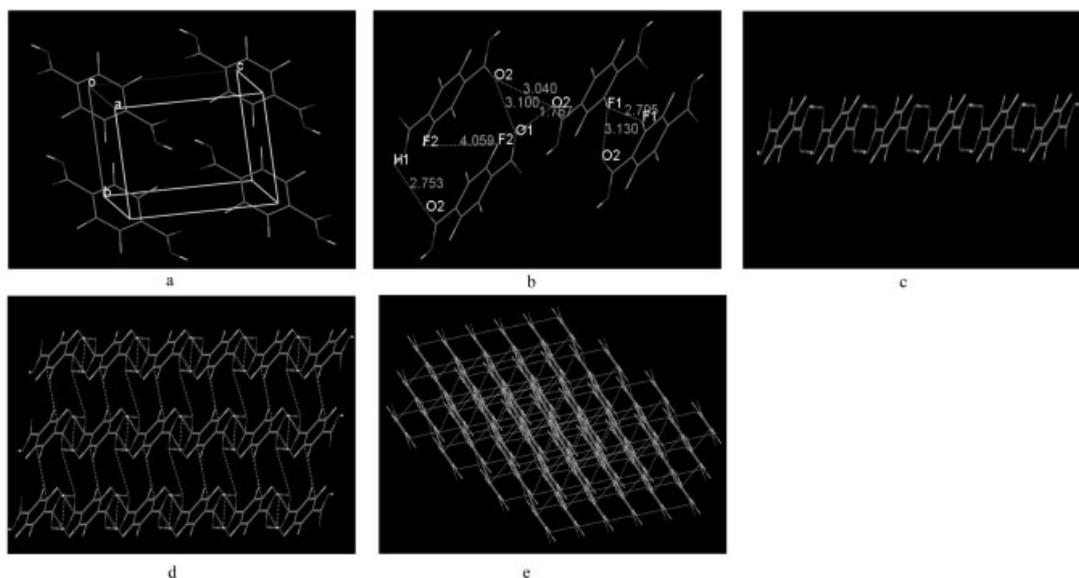


图 2 全氟对苯二酸晶体的结构

(a) 晶胞图; (b) 分子间主要弱相互作用; (c) 强氢键主导的一维排列图; (d) 非常规弱相互作用主导的二维分布图; (e) 非常规弱作用主导的三维空间分布

Figure 2 The crystal structure of tetrafluoroterephthalic acid (TFTPA)

(a) cell; (b) mainly weak intermolecular interaction; (c) one dimensional distribution dominated by strong hydrogen bonds; (d) two dimensional distribution dominated by unconventional interaction; (e) three dimensional distribution dominated by unconventional interaction

表 2 全氟对苯二酸晶体中非常规键和氢键的 AIM 分析

Table 2 AIM analysis of unconventional bonds and hydrogen bonds in TFTPA

键	距离/Å	$\rho_{\text{BCP}} \times 10^2$	λ_1	λ_2	λ_3	$\nabla^2 \rho_{\text{BCP}} \times 10^2$
H1...O2	2.753	0.60	-0.53	-0.38	3.34	2.43
H1...O2	1.767	3.94	-6.34	-6.31	25.55	12.9
O1...O2	3.100	0.58	-0.51	-0.37	3.29	2.41
O2...O2	3.040	0.63	-0.57	-0.44	3.46	2.45
F2...F2	4.059	0.49	-0.30	-0.19	1.95	1.46
O2...F1	3.130	0.34	-0.35	-0.32	2.70	2.03
F1...F1	2.795	0.60	-0.69	-0.66	4.85	3.50

这是个由单一组分(全氟对苯二酸)自组装而成的晶体的例子. 从上面的 AIM 分析结果, 我们可以定量地看出: 晶体中存在着大量的弱相互作用. 其中有常规的氢键(包括较强的氢键 $\rho_{\text{BCP}} \times 10^2 = 2.00 \sim 4.00$, 和较弱的氢键 $\rho_{\text{BCP}} \times 10^2 < 1.00$). 较强的氢键作用在形成晶体的一维排列中起着决定性的作用(如图 2c). 同时分子间还存在着大量的 F...F, F...O 和 O...O 等弱相互作用. 并且正是由于分子间与氟、氧有关的弱相互作用和较弱氢键 ($\rho_{\text{BCP}} \times 10^2 < 1.00$), 使得原本一维伸展的分子排列有序地连接成二维空间分布(如图 2d); 乃至最后形成稳定的三维空间结构(如图 2e).

在此基础上, 我们进一步考察更有实际意义和有挑战性的双组分的自组装晶体(晶体 II)^[15]. 由于生物体系的自组装均发生在溶液状态下^[16,17], 我们还进一步考察了离子型双组分的自组装晶体(晶体 III 和 IV).

3.2 晶体 II——全氟对苯二酸晶体/对苯二酚=2/1 晶体(摩尔比)

全氟对苯二酸晶体/对苯二酚=2/1 的晶体的结构见图 3a~3d. 其中非常规键和氢键的 AIM 分析结果见表 3.

表 3 全氟对苯二酸晶体/对苯二酚=2/1 晶体中非常规键和氢键的 AIM 分析

Table 3 AIM analysis of unconventional bonds and hydrogen bonds in cocrystal of TFTPA and hydroquinone

键	距离/Å	$\rho_{\text{BCP}} \times 10^2$	λ_1	λ_2	λ_3	$\nabla^2 \rho_{\text{BCP}} \times 10^2$
H3...O4	1.745	4.08	-6.66	-6.64	27.68	14.38
F3...F3	2.859	0.48	-0.54	-0.53	4.11	3.04
F4...F2	2.867	0.48	-0.56	-0.54	4.19	3.09
F3...O1	2.979	0.66	-0.64	-0.59	4.40	3.17
O1...F4	2.880	0.75	-0.73	-0.66	4.87	3.48
F4...O5	2.924	0.70	-0.73	-0.50	4.74	3.51
H5...O2	1.966	2.36	-3.29	-3.25	15.16	8.62
H7...O5	1.863	3.07	-4.72	-4.40	20.19	11.07
H10...F1	2.528	0.68	-0.70	-0.53	4.58	3.35

3.3 晶体 III——全氟对苯二酸晶体/对苯二氨=1/1 晶体(摩尔比)

全氟对苯二酸晶体/对苯二氨=1/1 晶体的结构见图 4a~4c. 其中非常规键和氢键的 AIM 分析结果见表 4.

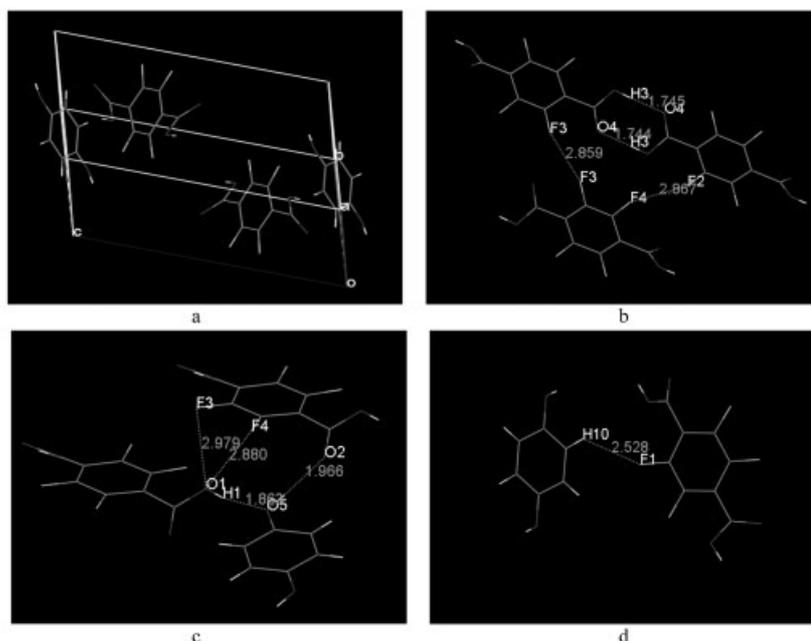


图3 全氟对苯二酸晶体/对苯二酚晶体结构

(a) 晶胞图; (b)~(d) 分子间主要弱相互作用

Figure 3 The cocrystal structure of TFTPAC and hydroquinone

(a) cell; (b)~(d) mainly weak intermolecular interaction

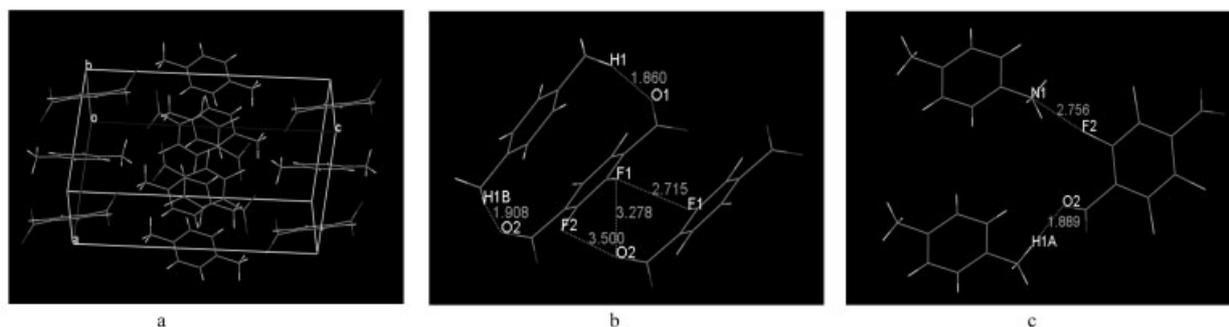


图4 全氟对苯二酸晶体/对苯二胺=1/1 晶体结构

(a) 晶胞图; (b), (c) 分子间主要弱相互作用

Figure 4 The cocrystal structure of TFTPAC and 1,4-phenylenediamine

(a) cell; (b), (c) mainly weak intermolecular interaction

表4 全氟对苯二酸晶体/对苯二胺=1/1 晶体中非常规键和氢键的 AIM 分析

Table 4 AIM analysis of unconventional bonds and hydrogen bonds in cocrystal of TFTPAC and 1,4-phenylenediamine

键	距离/Å	$\rho_{\text{BCP}} \times 10^2$	λ_1	λ_2	λ_3	$\nabla^2 \rho_{\text{BCP}} \times 10^2$
F1...F1	2.715	1.00	-1.11	-1.05	7.23	5.07
O1...H1	1.860	3.49	-4.93	-4.78	19.48	9.77
F1...O2	3.278	0.36	-0.29	-0.10	2.33	1.94
O2...F2	3.500	0.14	-0.14	-0.12	1.40	1.14
H1B...O2	1.908	3.13	-4.27	-4.21	17.20	8.72
N1...F2	2.756	1.00	-0.91	-0.56	6.26	4.79
H1A...O2	1.889	3.41	-4.86	-4.72	19.50	9.92

3.4 晶体 IV——全氟对苯二酸晶体/联吡啶=1/1 晶体 (摩尔比)

全氟对苯二酸晶体/联吡啶=1/1 晶体的结构见图 5a~5c. 其中非常规键和氢键的 AIM 分析结果见表 5. 从这三个晶体(II, III 和 IV)的 AIM 分析结果, 可以很清楚地看到: 分子间弱相互作用是个普遍存在的现象. 大量存在的 F...F 和 F...O 弱相互作用是在分子间连接成二维乃至三维空间体的主导的弱相互作用. 对于离子型晶体(晶体 III 和 IV), 由于“多余”的正负电荷在分子中各原子间的重新分布, 使得很多对分子间的弱相互作用得到一定的增强(分子间的氢键也得到了增强), 如晶体 III 中的 $\rho_{\text{BCP}} \times 10^2$ (F1...F1)=1.00, $\rho_{\text{BCP}} \times 10^2$ (N1...F2)=1.00, 均明显大于非离子型晶体下的 $\rho_{\text{BCP}} \times 10^2$ 值(0.40~

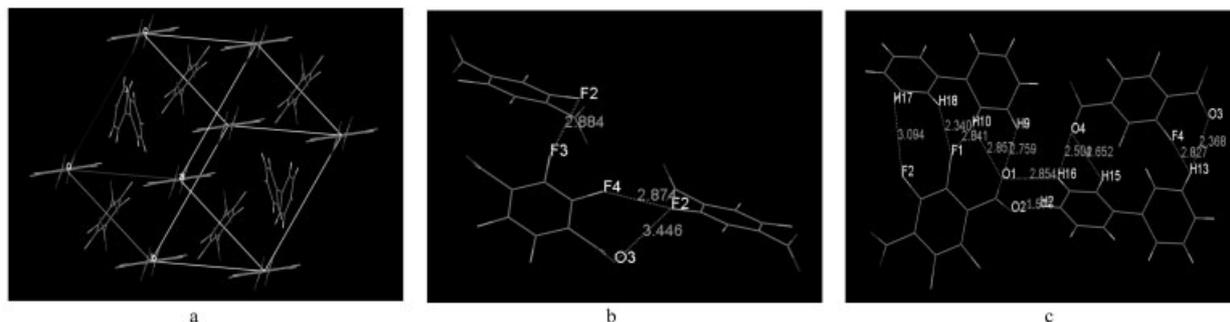


图5 全氟对苯二酸晶体/联吡啶=1/1 晶体的结构

(a) 晶胞图; (b), (c) 分子间主要弱相互作用

Figure 5 The cocrystal structure of TFTP/4,4'-bipyridine

(a) cell; (b), (c) mainly weak intermolecular interaction

表5 全氟对苯二酸晶体/联吡啶=1/1 晶体中非常规键和氢键的 AIM 分析

Table 5 AIM analysis of unconventional bonds and hydrogen bonds in cocrystal of TFTP/4,4'-bipyridine

键	距离/Å	$\rho_{\text{BCP}} \times 10^2$	λ_1	λ_2	λ_3	$\nabla^2 \rho_{\text{BCP}} \times 10^2$
F3...F2	2.884	0.62	-0.69	-0.47	4.85	3.69
F4...F2	2.874	0.46	-0.53	-0.53	4.04	2.98
O3...F2	3.446	0.15	-0.15	-0.14	1.50	1.21
O3...H13	2.368	1.28	-1.39	-1.32	6.84	4.13
H13...F4	2.827	0.34	-0.26	-0.13	2.22	1.83
H15...O4	2.652	0.75	-0.70	-0.50	4.22	3.02
H16...O4	2.504	0.82	-0.81	-0.60	5.00	3.59
O4...H9	2.738	0.61	-0.57	-0.44	3.40	2.39
O3...H1	1.612	5.92	-10.93	-10.59	42.11	20.59
H2...O2	1.570	6.50	-12.54	-12.16	46.88	22.18
H16...O1	2.853	0.48	-0.42	-0.30	2.64	1.92
H9...O1	2.759	0.44	-0.39	-0.29	2.72	2.04
O1...H10	2.857	0.44	-0.39	-0.29	2.50	1.82
H10...F1	2.841	0.31	-0.29	-0.14	1.97	1.54
F1...H18	2.340	0.97	-1.11	-1.10	6.45	4.24
F2...H17	3.094	0.15	-0.14	-0.12	1.09	0.83

0.70). 从而使得离子型分子自组装形成的晶体更加紧凑.

到现在为止, 我们得到了单组分(晶体 I)、双组分(晶体 II, III 和 IV)、离子型(晶体 III 和 IV)的晶体, 它们共同的特点是: 分子间存在着大量的 F...F, F...O 和 O...O 等非常规键的弱相互作用. 并且这些弱相互作用在分子有序地连接成二维乃至最后稳定的三维空间结构中起着主导作用. 这时候我们更加期待一个完全或者主要靠与氟有关的弱相互作用形成一维排列直至稳定的三维空间结构(晶体 V).

3.5 晶体 V——含氟环氧化物晶体

含氟环氧化物晶体结构见图 6a~6d. 其中非常规键

和氢键的 AIM 分析结果见表 6.

表6 含氟环氧化物晶体中非常规键和氢键的 AIM 分析

Table 6 AIM analysis of unconventional bonds and hydrogen bonds in epoxy cocrystal containing fluorine

键	距离/Å	$\rho_{\text{BCP}} \times 10^2$	λ_1	λ_2	λ_3	$\nabla^2 \rho_{\text{BCP}} \times 10^2$
O2...F3	3.567	0.10	-0.10	-0.10	1.10	0.90
F2...F5	2.845	0.54	-0.63	-0.61	4.54	3.30
F2...F4	3.217	0.17	-0.21	-0.19	2.04	1.64
F1...F3	2.925	0.48	-0.58	-0.55	4.24	3.11
F5...O2	2.664	1.10	-1.10	-1.03	6.87	4.74
F5...O3	2.966	0.66	-0.60	-0.33	4.20	3.27
F1...H5	2.602	0.51	-0.54	-0.47	3.57	2.56
O3...H3	2.508	0.72	-0.72	-0.64	4.32	2.96
O1...H6	2.968	0.27	-0.25	-0.22	1.59	1.12

晶体 V 与前面的晶体有着本质的区别: 晶体 V 几乎完全是由分子通过非常规键连接而成的, 存在极少数的弱氢键($\rho_{\text{BCP}} \times 10^2 < 1.00$), 根本不存在强氢键作用($\rho_{\text{BCP}} \times 10^2 = 2.00 \sim 4.00$). 其核心部分(图 6c)的形成给人一个全新的思路: 只利用与氟原子有关的弱相互作用, 也可以进行超分子自组装. 这里两个分子完全由 F...O 弱相互作用连接在一起, 2 个 F, 4 个 O 和 2 个 N 形成了一个稳定的八元环, 即与氟有关的弱相互作用在这个晶体中取代了常规晶体中的强氢键作用. 在超分子科学的发展史上, 氢键主导的超分子自组装是个里程碑, 也是现在超分子科学中最为重要和热门的方向. 但是由于氢键类型(即 H 同 F, O, N 之间的弱相互作用)自身的限制. 因此氢键主导的超分子也有着很大的局限性. 现在这种分子之间仅靠 F...O 弱相互作用自组装起来的结构的出现, 使得形成超分子的驱动力有了新的类型选择.

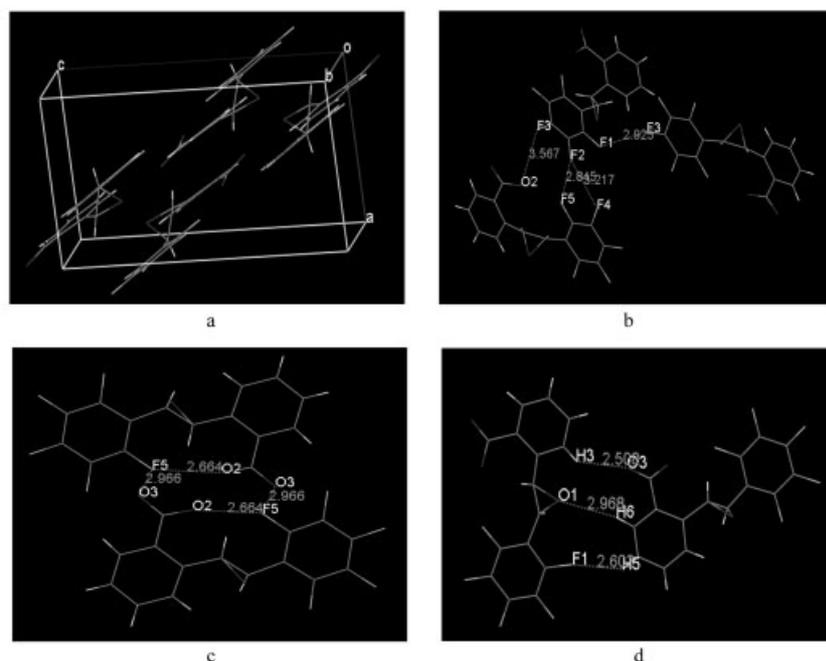


图6 含氟环氧化物晶体的结构

(a) 晶胞图; (b)~(d) 分子间主要弱相互作用

Figure 6 The cocrystal structure of epoxy compound containing fluorine

(a) cell; (b)~(d) mainly weak intermolecular interaction

4 结论

对五个含氟的晶体进行了 AIM 分析. 发现分子间除了常规的氢键弱相互作用外, 还存在着大量的与氟原子相关的弱相互作用, 并且这些弱相互作用在将分子从一维排列连接成二维乃至三维空间分布时起着主导作用; 同时在这些晶体里, 我们观察到了大量的在其它文献报道中很少见的 $F\cdots O$ 相互作用; 特别是最后一个晶体 V, 我们观察到 $F\cdots O$ 弱相互作用完全取代了常规氢键相互作用. 使得超分子自组装的驱动力有了更多的选择. 由于氟元素的特殊性, 这种利用与氟原子有关的弱相互作用形成的超分子必将给材料科学带来新的机会.

References

- 1 Lehn, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.
- 2 Lehn, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304.
- 3 Fabbri, L.; Poggi, A. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 197.
- 4 West, A. P. Jr.; Mecozzi, S.; Dougherty, D. A. *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, 10, 347.
- 5 (a) Zhu, S. Z.; Zhu, S. F.; Jin, G. F.; Li, Z. T. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2713.
(b) Thalladi, V. R.; Weiss, H.-C.; Bläser, D.; Boese, R.; Nangia, A.; Desiraju, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8702.
(c) Espinosa, E.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Molins, E. J. *Chem. Phys.* **2002**, 117, 5529.
- 6 Sidhu, G.; Withers, S. G.; Nguyen, N. T.; McIntish, L. P.; Ziser, L.; Brayer, G. D. *Biochemistry* **1999**, 38, 5346.
- 7 Coppens, P. *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- 8 Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory (The International Series of Monographs of Chemistry)*, Eds.: Halpen, J.; Green, M. L. H., Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- 9 Bach, A.; Lentz, D.; Luger, P. J. *Phys. Chem. A* **2001**, 105, 7405.
- 10 (a) Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7314.
(b) Alkorta, I.; Elguero, J. *Struc. Chem.* **2004**, 15, 117.
- 11 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, T. Jr.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Ste-

- fanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- 12 (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
(b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- 13 Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theoret. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- 14 Biegler-Konig, F.; Schonbohm, J.; Derdan, R.; Bayles, D.; Bader, R. F. *AIM 2000*, Version 1, **2000**.
- 15 Eichhorst-Gerner, K.; Stabel, A.; Moessner, G.; Declerq, D.; Valiyaveetil, S.; Enkelmann, V.; Müllen, K.; Rabe, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1492.
- 16 Félix, O.; Hosseini, M. W.; De Cian, A.; Fischer, J. *Chem. Commun.* **2000**, 281.
- 17 Hosseini, M. W.; Ruppert, R.; Schaeffer, P.; De Cian, A.; Kyritsakas, N.; Fischer, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2135.

(A0510121 LU, Y. J.)