

• 研究论文 •

(NH₃CH₂CHNH₂CH₃)₂[W^{VI}O₂(OC₆H₄O)₂]的合成、晶体结构及其与 ATP 相互作用的 NMR 性质研究

宋富根^{a,b} 鲁晓明^{*a} 喻冲^a 史旭东^a 陈俞有^a
毕研刚^a 池子翔^a 叶朝辉^c

(^a首都师范大学化学系 北京 100037)

(^b中国科学院青海盐湖研究所 810008)

(^c中国科学院武汉物理研究所 武汉 430071)

摘要 在室温下, 选用具有手性特征的 1,2-丙二胺(1,2-propanediamine)为对阳离子, 由正四丁基铵十钨酸盐和邻苯二酚反应, 得到了钨酶活性结构因子仿生配合物(NH₃CH₂CHNH₂CH₃)₂[W^{VI}O₂(OC₆H₄O)₂], 用单晶 X 射线衍射测定了其晶体结构, 晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$, $a=1.1099(3)$ nm, $b=1.0416(3)$ nm, $c=1.8874(6)$ nm, $\beta=96.492(6)^\circ$, $V=2.1679(11)$ nm³, $z=4$, $R_1=0.0445$, $wR_2=0.0682$; 并对它进行了 IR, ¹H NMR 和 UV-Vis 谱学表征. 利用 NMR 研究了其与三磷酸腺苷(ATP)的相互作用, 结果发现手性特征的 1,2-丙二胺及邻苯二酚苯环的 ¹H 化学位移在与 ATP 混合前后均呈现出较大的差异, 分析得出: 配合物中的金属离子在 D₂O 中大多数均以 W(V)价态存在, 但在与 ATP 共存时转化为 W(VI), 并与配体发生了解离.

关键词 钨氧转移酶活性结构因子仿生配合物; 晶体结构; ATP; ¹H NMR

Synthesis, Crystal Structure of (NH₃CH₂CHNH₂CH₃)₂[W^{VI}O₂(OC₆H₄O)₂] and Its NMR Studies on the Interaction with ATP

Song, Fugen^{a,b} Lu, Xiaoming^{*a} Yu, Chong^a Shi, Xudong^a Chen, Yuyou^a
Bi, Yangang^a Chi, Zixiang^a Ye, Chaohui^c

(^a Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037)

(^b Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008)

(^c Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071)

Abstract *Cis*-dioxo-catecholatotungsten (VI) complex (NH₃CH₂CHNH₂CH₃)₂[W^{VI}O₂(OC₆H₄O)₂] is obtained with chiral protonated 1,2-propanediamine by the reaction of tetrabutyl ammonium decatungstate with catechol in the mixed solvent of CH₃OH, CH₃CN at room temperature. The crystal structure of complex was determined by X-ray diffraction structural analysis. The results show that complex belongs to monoclinic system with space group $P2_1/n$, $a=1.1099(3)$ nm, $b=1.0416(3)$ nm, $c=1.8874(6)$ nm, $\beta=96.492(6)^\circ$, $V=2.1679(11)$ nm³, $z=4$, $R_1=0.0445$, $wR_2=0.0682$; and studied by IR, ¹H NMR and UV-Vis. The NMR studies on the interaction of the title complex with adenosine-triphosphate (ATP) reveal that ¹H chemical shifts of 1,2-propanediamine and catechol with and without ATP exhibit distinct difference, the reduction of W(VI) to W(V) occurs when the title complex is dissolved in D₂O and the W(V) is oxidized again when ATP solution is mixed with original solution and the hydrolysis of the catecholato ligand take places at mean time being monitored by ¹H NMR.

* E-mail: lu-xiaoming@126.com

Received July 18, 2008; revised December 5, 2008; accepted January 15, 2009.

国家自然科学基金(No. 20871085)和北京市自然科学基金(No. 2092009)资助项目.

Keywords biomimetic complex of the cofactor of tungstoenzyme; crystal structure; ATP; ^1H NMR

钨和钼是化学性质相似的两种元素, 钼元素早在 20 世纪 30 年代就发现在固氮酶中具有重要的作用, 随后又发现在钼氧转移酶中也扮演重要角色^[1]. 但直至 1983 年才开始发现, 在一些生物体中含有钨氧转移酶. 到目前为止, 分离出的含钨的酶已达十二种之多, 并对这些钨氧转移酶的结构和活性进行了研究, 结果表明这些钨氧转移酶的催化活性中心与钼氧转移酶的相类似, 在生物体的 N, C 和 S 的循环中同样具有重要的意义^[2~5], 而且还具有不同于钼氧转移酶的催化功能. 由此钨氧转移酶活性中心结构的模拟配合物的合成及其生理活性、催化机理研究引起科学工作者的强烈兴趣^[6~12]. 无手性特征的质子化乙二胺为对阳离子, 仿生合成了通式为 $[\text{MO}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{n-}$ [$\text{M} = \text{Mo}(\text{V}), \text{W}(\text{VI})$ 和 $\text{Mo}(\text{V})_{0.5}\text{W}(\text{VI})_{0.5}$] 的三种配位阴离子的配合物, 发现该类配合物的 EPR 和 UV-Vis 光谱与牛奶中黄质氧化酶的 EPR 和 UV-Vis 以及鸡肝中黄嘌呤去氧酶和牛奶中黄嘌呤氧化酶的 UV-Vis 呈现相似性^[13]. 本文选用具有手性特征的质子化 1,2-丙二胺为对阳离子, 仿生合成了 $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{CH}_3)_2[\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]$ 配合物, 测定了其晶体结构, 利用 NMR 研究了其在生理条件下与 ATP 的相互作用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有试剂均为分析纯, 购买后直接使用, 没有特殊处理; 所有的实验操作都在室温下进行.

IR 谱使用 Bruker EQUINOX 55 型红外光谱仪测定, KBr 压片; NMR 谱用 AM-500 型核磁共振仪测定, 以 TMS 为内标, D_2O 作溶剂, 在室温下进行, 且所有 NMR 实验均选用新鲜配制的溶液; 晶体结构用 Bruker Smart 1000 X 射线衍射仪测定; 紫外谱图使用岛津 UV-265 紫外分光光度计测定.

1.2 合成

将 25 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40 mL H_2O 中, 搅拌至完全溶解. 用 HCl (30%) 调至 $\text{pH} = 3.5$, 加入 8 g $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$, 得白色沉淀物. 继续搅拌 1 h, 然后将产物滤干, 用蒸馏水洗涤 3 次, 乙醚洗涤 3 次, 经过红外光谱鉴定为 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$.

将 0.5 g 上述制备的正四丁基铵十钨酸盐与 0.8 g 的邻苯二酚置于 15 mL 甲醇和 15 mL 乙腈的混合溶剂中, 用 1,2-丙二胺调 pH 至 9, 室温下搅拌 6 h 后将红色母液

滤入试管中, 用乙醚分层扩散, 室温下避光放置一周后析出黄色针状晶体.

1.3 X 射线衍射晶体结构分析

选取大小为 $0.25 \text{ mm} \times 0.20 \text{ mm} \times 0.20 \text{ mm}$ 的黄色针状单晶粘于一玻璃丝上, 在 Bruker Smart Apex CCD X 射线单晶衍射仪上于 293(2) K 用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$) 收集衍射强度数据. 用 ω - 2θ 扫描方式在 $2.03^\circ < \theta < 25.03^\circ$ 范围内共收集 8382 个衍射点 ($-13 \leq h \leq 13, -11 \leq k \leq 12, -22 \leq l \leq 10$), 其中 3689 个为独立衍射点 ($R_{\text{int}} = 0.0914$), 1906 个为可观测点 [$I > 2\sigma(I)$]. 衍射强度数据使用 SAINT 软件, 经验吸收校正, 在 SADABS 程序上进行 ($T_{\text{min}} = 0.3471; T_{\text{max}} = 0.4131$). 晶体结构用直接法解析, 对全部非氢原子的坐标及各向异性参数用 SHELX-97 程序以全矩阵最小二乘法对 F^2 进行精修获得. 最终的偏差因子 $R_1 = 0.0445, wR_2 = 0.0682$ [$I > 2\sigma(I)$]; $R_1 = 0.1170, wR_2 = 0.0846$ (all data). 精修参数为 262 个. 最终差值图上的最大和最小值分别为 1001 和 -707 e/nm^3 .

2 结果与讨论

2.1 IR 和 UV-Vis

以 KBr 为基质, 在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内测定了标题化合物的红外光谱(见图 1). 3343 cm^{-1} 为 1,2-丙二胺中的 N—H 振动吸收特征峰, 2936 cm^{-1} 代表苯环上的 C—H 伸缩振动吸收峰, 1625, 1586 和 1535 cm^{-1} 归属为苯环上 C=C 振动吸收峰, 1481 和 1251 cm^{-1} 为苯环上 C—O 的伸缩振动吸收峰, 1334, 1273 和 1214 cm^{-1} 为 1,2-丙二胺中 C—N 振动吸收峰, 而在 $500 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 区域, 923 和 904 cm^{-1} 归属为 W=O 键的伸缩振动吸收峰, 850 cm^{-1} 附近的几个峰显示出单钨酸根中 W—O 键

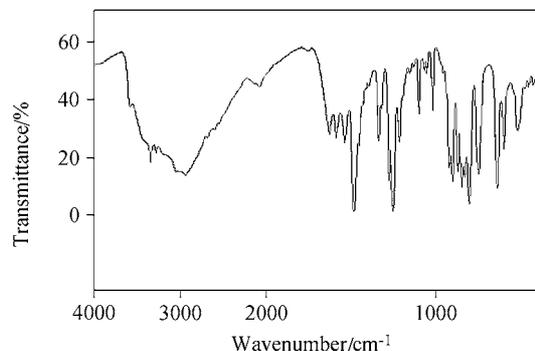


图 1 标题化合物的红外谱图

Figure 1 IR spectra of the title complex

的特征峰. 另外, 750 cm^{-1} 处的吸收峰为 1,2-双取代苯环的红外特征峰.

用配合物的水溶液($7.5 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$)测定其紫外-可见光谱, 配合物具有三个谱带. 202 和 276 nm 处的谱峰归属于配位基邻苯二酚 $n-\pi$ 和 $n-\pi^*$ 之间的电子跃迁, 319 nm 处的谱带归属于配位基与中心金属离子之间的电荷转移.

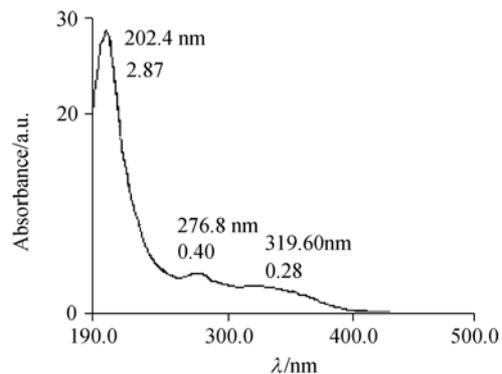


图 2 标题化合物的紫外-可见光谱图

Figure 2 UV-Vis spectrum of the title complex

2.2 晶体结构

X 射线衍射实验结果表明, 配合物晶体组成为 $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6\text{W}$, 属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶胞参数 $a = 1.1099(3)\text{ nm}$, $b = 1.0416(3)\text{ nm}$, $c = 1.8874(6)\text{ nm}$, $\beta = 96.492(6)^\circ$, $V = 2.1679(11)\text{ nm}^3$, $z = 4$, $T = 293(2)\text{ K}$, $D_c = 1.787\text{ Mg/m}^3$, $\mu = 5.369\text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1156$. 其阴离子结构如图 3, 晶胞堆积图如图 4 所示. 其主要的晶体学数据列于表 1, 部分键长和键角列于表 2.

配位阴离子结构呈顺式变形八面体 $[\text{MO}_6]$ 几何构型 (图 3). 在 $[\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{2-}$ 中, 每一中心金属离子除了与两个端基 O 配位形成 cis-MO_2 键外, 同时还与两个邻苯二酚基团的氧原子配位, 形成四个 W-O-Ar 键, 构成两个五元环. 从配合物的晶胞堆积图来看 (图 4), 质

子化的 1,2-丙二胺阳离子 N 上的氢与配位阴离子上的端桥氧通过 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 相连接, 形成稳定的三维结构.

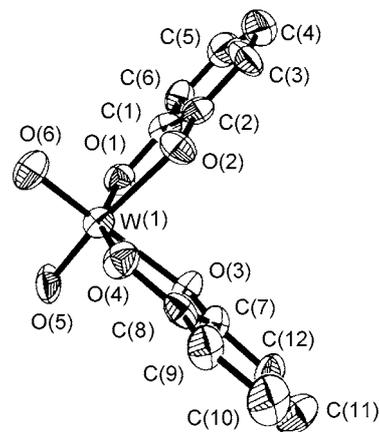


图 3 $[\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{2-}$ 阴离子结构图

Figure 3 Structure of $[\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2]^{2-}$

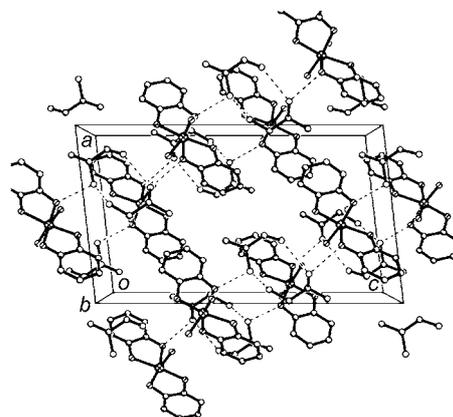


图 4 标题化合物的晶胞堆积图

Figure 4 Packing diagram of title complex

2.3 核磁共振谱

标题配合物与 ATP (具体结构见下图) 混合前后的 ^1H 化学位移以及耦合常数列于表 3, ATP 与标题配合物

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal parameters of the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_6\text{W}$	Calculated density/($\text{g}\cdot\text{cm}^3$)	1.787
Formula weight	583.32	Absorption coefficient/ mm^{-1}	5.369
T/K	293(2)	$F(000)$	1156
Crystal system	Mono clinic	Crystal size/mm	$0.25 \times 0.20 \times 0.20$
Space group	$P2_1/n$	θ range for data collection/ $^\circ$	2.03 to 25.03
a/nm	1.1099(3)	Limiting indices	$-13 \leq h \leq 13, -11 \leq k \leq 12, -22 \leq l \leq 10$
b/nm	1.0416(3)	Reflections collected/unique	8382/3689
c/nm	1.8874(6)	Goodness-of-fit on F^2	0.869
$\beta/^\circ$	96.492(6)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	0.0445
Volume/ nm^3	2.1679(11)	R indices (all data)	0.1170
Z	4	Largest diff. peak and hole/($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	1001 and $-707\text{ e}\cdot\text{nm}^{-3}$

表2 标题化合物的部分键长和键角
Table 2 Selected bond lengths ($\text{nm} \times 10^{-1}$) and angle ($^\circ$) for title complex

W(1)—O(5)	1.730(7)	W(1)—O(6)	1.730(6)	W(1)—O(1)	1.981(6)
W(1)—O(4)	2.000(6)	W(1)—O(2)	2.104(6)	W(1)—O(3)	2.136(6)
O(1)—C(1)	1.388(11)	O(2)—C(2)	1.341(10)	O(3)—C(7)	1.330(10)
O(4)—C(8)	1.385(11)	N(1)—C(15)	1.468(16)	N(2)—C(14)	1.529(12)
N(3)—C(17)	1.500(12)	N(4)—C(18)	1.403(14)		
O(5)—W(1)—O(6)	100.2(3)	O(5)—W(1)—O(1)	92.0(4)	O(6)—W(1)—O(1)	104.7(3)
O(5)—W(1)—O(4)	106.8(4)	O(6)—W(1)—O(4)	87.6(3)	O(1)—W(1)—O(4)	155.6(3)
O(5)—W(1)—O(2)	166.1(4)	O(6)—W(1)—O(2)	90.8(3)	O(1)—W(1)—O(2)	76.9(3)
O(4)—W(1)—O(2)	82.0(3)	O(5)—W(1)—O(3)	87.4(3)	O(6)—W(1)—O(3)	163.9(3)
O(1)—W(1)—O(3)	89.1(2)	O(4)—W(1)—O(3)	76.6(2)	O(2)—W(1)—O(3)	84.2(2)
C(1)—O(1)—W(1)	117.2(6)	C(2)—O(2)—W(1)	115.0(6)	C(7)—O(3)—W(1)	114.6(6)
C(8)—O(4)—W(1)	118.2(6)	C(2)—C(1)—O(1)	115.7(9)	C(9)—C(8)—O(4)	124.7(1)
O(1)—C(1)—C(6)	121.0(1)	O(2)—C(2)—C(1)	115.2(1)	C(15)—C(14)—N(2)	113.2(1)
C(14)—C(15)—N(1)	115.8(1)	O(4)—C(8)—C(7)	114.4(9)	C(18)—C(17)—N(3)	113.1(1)
C(16)—C(17)—N(3)	113.9(10)	C(13)—C(14)—N(2)	110.9(1)	C(17)—C(18)—N(4)	118.2(13)

混合前后的 ^1H 化学位移列于表 4, 配体苯环部分的 ^1H NMR 谱示于图 5, 1,2-丙二胺的 ^1H NMR 谱示于图 6.

2.3.1 配合物苯环部分的 ^1H NMR

如图 5 所示, (A)为配合物加入 ATP 前苯环部分的 ^1H NMR 谱峰, (B)为配合物加入 ATP 后苯环部分的 ^1H NMR 谱峰, (C)为(B)的局部放大谱图, (D)为纯邻苯二酚的 ^1H NMR 谱峰. 由图 5(A)可以看出, 配合物在 D_2O 溶

剂中的 ^1H NMR 谱峰很宽, 尤其是在 δ 6.5~6.9 谱段, 配位基邻苯二酚上的 H_B 与 H_C 核(为 $\text{AA}'\text{BB}'$ 体系)呈现为一高强度的大宽峰. 高强度的大宽峰表明体系中存在强烈的顺磁效应, 此效应可能来自于配合物中呈 d^1 电子排布的 W(V) 顺磁物种, 这一现象说明配合物中的金属离子在 D_2O 中大多数均以 W(V) 价态存在.

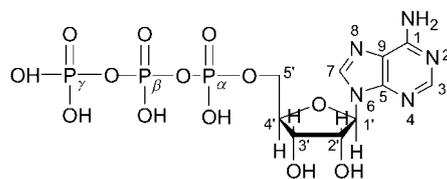
表3 标题化合物与 ATP 混合前后的 ^1H 化学位移
Table 3 ^1H chemical shifts of the title complex with and without ATP

Sample	CH_3	$\text{CH}_\text{a}\text{CH}_\text{b}^\text{a}$	$\text{CH}_\text{X}^\text{a}$	H_B & $\text{H}_\text{C}^\text{b}$	$\text{H}_\text{B}'^\text{b}$	$\text{H}_\text{C}'^\text{b}$
Complex	1.25 (b) ($J=8.4$ Hz)	2.89 (m) 2.93 (m) ($J_\text{ax}=7.5$ Hz) ($J_\text{ab}=14.0$ Hz)	3.32 (m) ($J_\text{ax}=7.5$ Hz)	—	6.65~6.85 (m) ^c	—
+ATP	1.43 (b) ($J=7.8$ Hz)	3.27 (m) 3.37 (m) ($J_\text{ax}=7.5$ Hz) ($J_\text{ab}=14.0$ Hz)	3.78 (m) ($J_\text{ax}=7.5$ Hz)	6.70 (br)	6.65~6.85 (m)	6.90~6.92 (m)

^a $\text{CH}_\text{a}(\text{H}_\text{b})\text{NH}_2\text{CH}_\text{x}\text{NH}_2\text{CH}_3$, 耦合常数 J_ax 与 J_bx 差别不大, 其值位于 7.5 左右. ^b  H_B 与 H_C 为与 W(V) 相连的配体的质子, H_B' 与 H_C' 为与 W 解离后的配体的质子. ^c δ 6.65~6.85 区域的多重峰连成一个整体, 无法区分.

表4 ATP 与标题化合物混合前后的 ^1H 化学位移
Table 4 ^1H chemical shifts of ATP with and without the title complex

Sample	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5	H_3	H_7
ATP	6.100	4.700	4.500	4.400	4.300	8.400	8.600
+complex	6.131	4.765	4.574	4.416	4.279	8.265	8.528



1

Structure of ATP

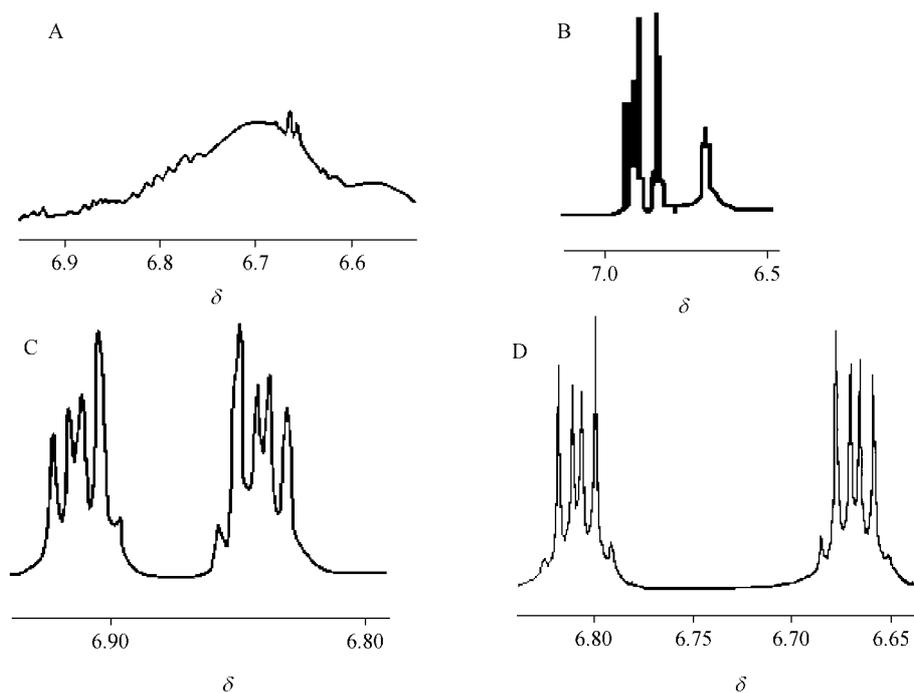


图5 标题化合物 AA'BB'体系的 ^1H NMR 图. (A)为配合物加入 ATP 前苯环部分的 ^1H NMR 谱峰; (B)为配合物加入 ATP 后苯环部分的 ^1H NMR 谱峰; (C)为(B)的局部放大谱图; (D)为邻苯二酚的 ^1H NMR 谱峰

Figure 5 ^1H NMR spectra of the AA'BB' systems of the title complex in the absence (A) and presence (B) of ATP, amplified spectrum (C) in the presence of ATP and ^1H NMR spectra of 1,2-dihydroxy benzene (D)

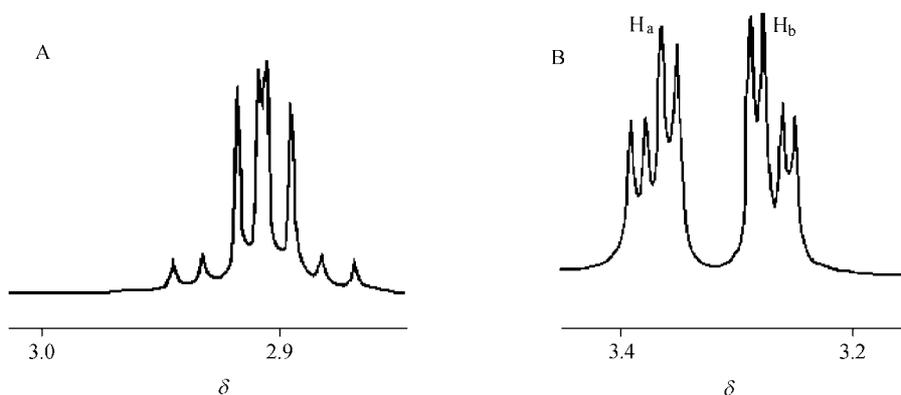


图6 配合物与 ATP 混合前后 CH_aH_b 的 ^1H NMR 图

Figure 6 ^1H NMR spectra of CH_aH_b in the absence (A) and presence (B) of ATP

将标题配合物与 ATP 在 D_2O 溶剂中混合后, 所测配合物的 ^1H NMR 谱图均发生了显著的变化. 由图 5(B)可知, 加入 ATP 以后, 原来由于顺磁离子 W(V) 严重干扰的邻苯二酚上配位基的高强度大宽峰分裂为二组峰, 一组位于 δ 6.6~6.7 区间为低强度的残留峰. 原大宽峰与加入 ATP 后残留峰的化学位移基本不变, 均于 δ 6.7 附近, 但另一组多重峰出现在 δ 6.7~7.0 区间. 比较图 5(C)与邻苯二酚的 ^1H NMR 图 5(D)明显发现, 此多重峰在加入 ATP 后与纯配体邻苯二酚的 ^1H NMR 谱图基本相同, 此现象表明了该体系的顺磁效应基本消失, 即具备 d^1 电子组态的顺磁性物种 W(V) 在 ATP 存在的状态下

转化为逆磁性的 W(VI) 或 W(IV) , 原与中心金属离子相连的大部分配体发生解离而成为游离的邻苯二酚配体, 位于 δ 6.6~6.7 间的峰则为尚未解离的配体的残留峰.

2.3.2 1,2-丙二胺的 ^1H NMR

在 1,2-丙二胺 $[\text{CH}_a(\text{H}_b)\text{NH}_2\text{C}^*\text{H}_x\text{NH}_2\text{CH}_3]$ 中有一手性中心 C^* , 与 C^* 相连的 CH_2 中的两个氢为前手性, 是非对映异位的, 化学位移不等价, CH_2 上的 H_a , H_b 与 CH 上的 H_x 构成 ABX 系统. 在 D_2O 中, 测得 CH_2 上的两个质子 H_a 与 H_b 的化学位移差值为 δ 0.04, J_{ab} 为 14 Hz, 而 H_a , H_b 与 CH 上的质子 H_x 的化学位移差值分别为 δ 0.43 和 δ 0.39, J_{ax} 与 J_{bx} 差别不大, 均为 7.5 Hz.

值得注意的是: 当配合物与具备手性特征的 ATP 在 D_2O 中混合后, 手性 1,2-丙二胺的 1H NMR 图谱发生了显著的变化. 所有的氢的化学位移均向低场移动, CH 上的氢化学位移向低场移动 δ 0.46, 变化最大; CH_2 上的氢化学位移向低场移动 δ 0.38~0.45, 变化次之; CH_3 的氢化学位移向低场移动 δ 0.18, 变化最小. 可见, 越接近手性 C^* 中心的质子, 化学位移值变化越大. 从表 3 和图 6 还可看到: CH_aH_b 上的两个不等价质子的化学位移差值也从原来的 δ 0.04 增加到 δ 0.10. 可见, 具有手性特征的 ATP 的加入, 使配合物中具有手征性的 1,2-丙二胺基团的化学位移呈现较大的变化. 导致 CH_a 与 H_b 的化学位移向低场位移, 及其化学位移差值加大的原因可能为与邻苯二酚配位基解离后的 $[WO_2]^{2+}$ 转向与 1,2-丙二胺配位, 从而使其化学位移值增大而且其不等价性更强.

2.3.3 ATP 的 1H NMR

从 ATP 与标题化合物混合前后的 1H 的化学位移变化(见表 4)可知, H_5 , H_3 和 H_7 分别向高场移动了 $\Delta\delta$ 0.021, 0.135 和 0.072, H_1 , H_2 , H_3 和 H_4 分别向低场移动了 $\Delta\delta$ 0.031, 0.065, 0.074 和 0.016, 这说明了金属中心钨离子与 ATP 之间具有相互作用, 要阐明其作用机理有待于进一步的研究.

References

- 1 Hille, R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2757.
- 2 Johnson, M. K.; Rees, D. C.; Adams, M. W. W. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2817.
- 3 Goddard, C. A.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5389.
- 4 Tucci, G. C.; Donahue, J. P.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1602.
- 5 Sung, K. M.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1931.
- 6 Das, S. K.; Biswas, D.; Maiti, R.; Sarkar, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1387.
- 7 Bradshaw, B.; Collision, D.; Garner, C. D.; Joule, J. A. *Chem. Commun.* **2001**, 123.
- 8 Bradshaw, B.; Binsmore, A.; Garner, C. D.; Joule, J. A. *Chem. Commun.* **1998**, 417.
- 9 Dinsmore, A.; Bricks, J. H.; Garner, C. D.; Joule, J. A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1997**, 801.
- 10 Yadav, J.; Das, S. K.; Sarka, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 316.
- 11 Das, S. K.; Chaudhury, P. K.; Biswas, D.; Sarkar, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9061.
- 12 Christian, L.; James, P. D.; Chrestine, A. G.; Ebbe, N.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8102.
- 13 Lu, X. M.; Liu, S. C.; Mao, X. A.; Ye, C. H.; Lu, J. F. *Chin. Sci. Bull.* **2003**, *48*, 142 (in Chinese).
(鲁晓明, 刘顺成, 毛希安, 叶朝晖, 卢景芬, 科学通报, **2003**, *48*, 142.)

(A0807182 Zhao, X.; Lu, Z.)