

Cu 催化偶联反应合成烷基芳基醚的 DFT 机理研究

满清敏^{a,b} 付尊蕴^b 刘甜甜^b 郑明月^{*,b} 蒋华良^{*,a,b}

(^a 中国科学技术大学 化学物理系 合肥 230026)

(^b 中国科学院上海药物研究所 药物发现与设计中心 上海 201203)

摘要 本工作提出了 Cu 催化的 2-(2-碘苯基)-1-乙醇分子内 Ullmann C—O 偶联反应机理,并用密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算验证。催化循环从原位生成的亚铜配合物开始,亚铜配合物经氧化加成生成 Cu(III)配合物;Cu(III)配合物和反应物醇配位形成四配位 Cu(III)配合物;然后四配位 Cu(III)配合物被 O-卤键活化,活化后进行配体交换;最后经还原消除释放烷基芳基醚并再生催化剂。量化计算显示叔丁醇离子不仅是一种碱而且还扮演催化剂物种的角色。然后,计算各步反应能垒表明配体交换是整个反应的决速步骤。计算结果与实验结果吻合较好,证明了计算机理的合理性。

关键词 密度泛函理论;铜催化;Ullmann C—O 偶联;叔丁醇离子

DFT Mechanism of Cu Catalyzed Coupling Reaction to Alkyl Aryl Ethers

Qingmin Man^{a,b} Zunyun Fu^b Tiantian Liu^b Mingyue Zheng^{*,b} Hualiang Jiang^{*,a,b}

(^a Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(^b Drug Discovery and Design Center, Shanghai Institute of Materia Medica, Shanghai 201203, China)

Abstract The mechanism of Cu catalyzed intramolecular Ullmann C—O coupling reaction of 2-(2-iodophenyl)ethan-1-ol was proposed and verified by density functional theory (DFT). All of the structures have been fully optimized using *N,N*-dimethylformamide as solvent by the Gaussian16 package with the B3LYP functional. In the process of optimization, the standard 6-31G (d) basis set was used for C, O, N and H atoms, while Stuttgart basis set (SDD) was used for Cu and I atoms. Grimme D3 method was used for dispersion correction of all calculations. The frequency calculation is carried out at the same theoretical level to determine whether the calculated geometry is minimum (zero imaginary frequency) or transition states (one imaginary frequency). The extra single-point calculations, including solvation and dispersion corrections, on the optimized geometries were employed to obtain improved Gibbs energy values with B3LYP/def2-tzvp in the continuum solvation model based on density (SMD). The intrinsic reaction coordinates (IRC) of all transition states were calculated to confirm that the structure connects the reactant and the product. The calculation shows that catalytic cycle starts from the *in-situ* formation of cuprous complex, and cuprous complex undergo oxidative addition to give Cu(III) complexes. The Cu(III) complex is coordinated with alcohol to form a four-coordinated Cu(III) complex. Then the substrate is activated by O-halogen bond, and the intermediates underwent ligand exchange to form another Cu(III) complexes, which transmits the desired alkyl aryl ethers and regenerates the catalyst cycle. Quantitative calculation shows that the reaction mechanism can be divided into four steps: (1) oxidative addition, (2) coordination effect, (3) ligand exchange, (4) reductive elimination. First, it was found that *tert*-butoxide was not only a base, but also a catalyst species. Secondly, it is pointed out that ligand exchange is the rate-determining step of the whole reaction. Before the ligand exchange, it is activated by a slowly approaching *tert*-butoxide to form a halogen bond (XB). The calculated results are in good agreement with the experimental data, which proves the rationality of the calculation mechanism and helps to explain the Ullmann reaction mechanism.

Keywords density functional theory; Cu catalyzed; Ullmann C—O coupling; *tert*-butoxide

1 引言

烷基芳基醚是许多天然产物和药物分子中常见的结构单元,具有多种重要功能^[1]。近年来,亚铜催化的偶联反应制备烷基芳基醚,因其高效、低成本、易于制备等优点得到了广泛的研究,并且在工业生产、有机合成和药物分子制备等领域应用广泛^[2]。

虽然铜催化的交叉偶联反应取得了显著的成就,但该反应仍存在一定的局限性^[3]。目前关于铜催化的交叉偶联反应中关于催化剂配体还需要进一步探索。此外,Cu 催化的交叉偶联反应大多集中在方法合成上,反应机理尚未完全确定,特别是催化剂配体与反应底物之间的相互作用至今还没有很好的认识^[4]。目前,随着计算

* E-mail: myzheng@simm.ac.cn; hljiang@simm.ac.cn

Received April 22, 2021; published June 2, 2021.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 81773634).

国家自然科学基金面上项目(No. 81773634)资助。

机运算速度提高和量化计算越来越普及,反应机理越来越受到化学工作者的重视.化学研究者开始认识到,从反应的本质出发,研究这类反应的机理是十分必要的.研究反应机理,可以有效地促进 Ullmann C—O 偶联反应在生物、化学、医药等领域的广泛应用.

在机理研究中,1964年,Weingarten^[5]提出,铜催化的芳基化反应决速步是芳基-卤素键的裂解,Weingarten还指出了活性催化物种与芳香环的配位作用,其中金属的作用本质上是一个活化剂基团,使芳基卤化物更容易被亲核取代.在1987年,Paine^[6]使用电子显微法和X射线粉末衍射法发现用作催化剂的Cu(0)颗粒实际上覆盖在一层Cu₂O上,因此推断这种氧化物如果浸取到溶液中,将提供催化所需的Cu(I)物种.在1997年,Buchwald研究小组^[7]在研究亚铜催化卤代芳烃与酚类化合物的偶联反应机理时发现,不同的碱有不同的反应,碱上的金属离子对反应的发生有重要影响,实验证实碳酸铯是改善反应的关键因素.在2008年,Salvatella等^[8]在手性反应模型上使用B3LYP/6-31G*计算研究了Kharasch-Sosnovsky C—O偶联反应机理,发现在Cu(II)催化的Kharasch-Sosnovsky C—O反应体系中添加还原剂可以显著加速反应.长期以来,对于亚铜催化的偶联反应氧化加成/还原消除机理和自由基机理仍存在争议.在2008年,Hartwig等^[9]报道了另一系列实验,指出如果反应涉及自由基机理,反应速率将会加快,还原电位将会增加,但并没有观察到此类现象,因此排除了自由基机理.2010年,Fu等^[10]发表了另一项计算研究,根据他们的计算结果,氧化加成-还原消除机理(oxidative addition-reductive elimination)被认为是最有利的机理.在2019年,Ma等^[11]报道了铜催化的(杂)芳基卤化物合成烷基芳基醚的交叉偶联反应,一些草酸二酰胺和叔丁醇配体表现出了良好的活性.在机理研究过程中,Ma等利用正丁醇与常用的自由基探针1-(烯丙基)-2-碘苯,得到了唯一的分子间C—O偶联产物,进一步证明了这类C—O偶联反应可能不是通过自由基机理进行.Ma的实验还证明,叔丁醇离子不仅可以作为碱,还可以作为活性催化物种^[11].虽然作者提出了一个合理的猜想机理,但是反应机理的细节是模糊的,没有阐述氧化加成与还原消除之间的机理细节.鉴于之前的研究进展,结合Ma对相关机理的实验证明,进行详细的机理计算,旨在为Ullmann C—O交叉偶联反应提供更深入的认识.

2 结果与讨论

2.1 实验反应和猜想机理

Ma等^[11]开发了铜催化芳基卤化物烷基化制备烷基芳基醚,并通过实验证明这些反应不可能通过自由基机理,而是通过经典的氧化加成/还原消除交叉偶联机理.基于此,对实验方案中详细介绍的2-(2-碘苯基)-1-乙醇分子内的偶联反应(如图1)进行了量化计算.实验

中证明叔丁醇离子为强配体,与CuI形成叔丁醇亚铜配合物A,启动催化循环反应发生;配合物A和2-(2-碘苯基)-1-乙醇经过氧化加成生成铜(III)配合物B;铜(III)配合物B与分子内醇配位得到铜(III)配合物C;经碱处理后,中间体C转化为Cu(III)配合物D,配合物D经过还原消除释放烷基芳基醚并再生活性催化物种A.并且,Ma等^[11]利用溶剂辅助的电喷雾串联质谱(SAESI-MS/MS)技术,鉴定出与叔丁醇配位的质子化铜中间体,认为该中间体是Cu(III)中间体D(图1).虽然所提出的猜想机理可以用来解释实验现象,但尚未进行计算验证,其详细的反应机理还需进一步探索.于是在实验的基础上根据文献报道和经验总结,通过量化计算提出了一种可能的机理,计算可能的过渡态和中间体,并从能量的角度选择一条合理的路径.接下来,详细描述量化计算结果.

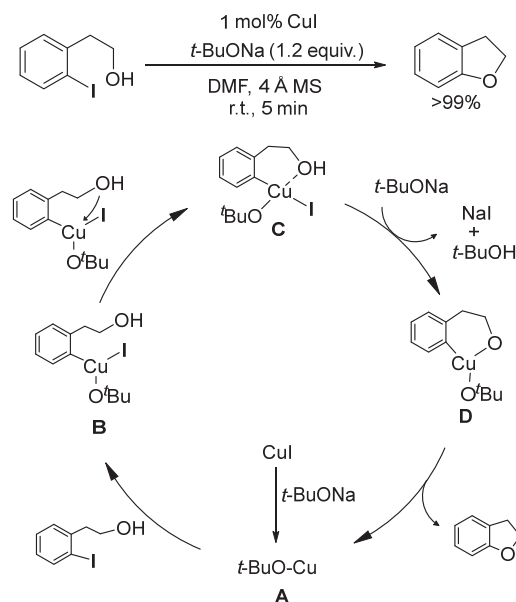


图1 铜催化的2-(2-碘苯基)-1-乙醇分子内偶联反应制备烷基芳基醚(顶部)和Ma等提出的反应机理(底部)

Figure 1 The Cu-catalyzed intramolecular coupling of 2-(2-iodophenyl)-ethan-1-ol to alkyl aryl ethers (Top) and mechanism of the reaction as proposed by Ma *et al.* (Bottom)

2.2 密度泛函方法计算的机理

对于Cu(I)催化的芳基碘化物交叉偶联反应生成烷基芳基醚的机理,以2-(2-碘苯基)-1-乙醇的分子内C—O偶联反应作为定量机理研究.Ma等在其反应研究中也对该反应进行了深入的实验探索,可以起到很好的对照作用.通过细致的DFT(density functional theory)计算显示Cu(I)催化芳基碘化物交叉偶联反应生成烷基芳基醚的机理包括:(1)氧化加成,(2)配位效应,(3)配体交换,(4)还原消除.如图2所示,首先,叔丁醇亚铜1作为开启催化循环的活性催化物种与2-(2-碘苯基)-1-乙醇中的苯环通过强的配位作用得到配合物2;然后,配合物2经过经典的氧化加成反应生成配合物3;当配合物3与分子

内醇进一步配位时, 一个潜在的重要问题是在计算过程中随着金属中心配位数的变化几何结构的改变, 配合物 **3** 配位中会形成一个四配位的三角锥几何结构配合物 **4**, 以上通过量化计算出来的机理步骤与 Ma 等提出的猜想机理一致.

对于 Ma 等猜想反应机理中 HI 如何离去, 给出了详细的机理计算. 首先, 强碱 *t*-BuONa 与配合物 **4** 形成了一个卤素键^[12], 带走了碘离子. 这与 Jutand 等^[13]的情况类似, 当溶液中存在阴离子氮时, N—X 卤键形成, 其中卤素 X 特别指的是碘原子. 而在该反应的溶液中, 同样有大量的叔丁醇氧负离子, 会形成 O—I 卤素键, 碘原子会形成碘负离子结合溶液中钠离子离开. 此时 Cu(III) 是不饱和的, 在过量碱的情况下, 叔丁醇氧负离子进一步配位 Cu(III) 形成配合物 **5**. 这一步的基元反应不涉及过渡态, 只在溶液中形成分子间的相互作用——卤键. 紧接着, 配合物 **5** 在量化计算中显示会形成分子内氢键, 继而通过四元环过渡态实现配体交换过程形成配合物 **6**. 从配合物 **6** 释放叔丁醇形成配合物 **7**, 有趣的是, 量化计算的配合物 **7** 与实验谱图的中间产物 **D**(图 1) 恰好一致, 计算与实验吻合.

最后, 配合物 **7** 继续进行还原消除反应释放产物 **8** 和活性催化物种 **1**, 这一步的基元反应与 Ma 等提出的还原消除猜想机理一致, 计算结果与实验结果吻合.

根据量化计算提出的机理路径, 计算其对应的吉布斯自由能如图 3 所示. 第一步基元反应过渡态 **TS1** 的活化自由能为 23.4 kJ/mol, 具有很低的活化自由能垒. 当配合物 **3** 进行分子内配位时, 我们发现了另一个有趣的

现象. 三角锥顶端氢原子的取向不同将形成不同的过渡态(**TS2**), 如图 3 中 **4-1** 和 **4-2** 所示, 分别会形成 **TS2-1** 和 **TS2-2** 所示的不同过渡态, 其中 **TS2-1** 的吉布斯自由能为 13.9 kJ/mol, 而 **TS2-2** 的吉布斯自由能高达 67.0 kJ/mol, 在室温下按照 **TS2-2** 进行反应可能存在一定的困难. 从配合物 **4-1** 到 **5** 的生成过程释放的能量为 56.6 kJ/mol, 说明在卤键的作用下进行配位叔丁醇形成配合物 **5** 是合理的, 也证明了叔丁醇离子具有较强的配位效应. 而配合物 **4-2** 会经过 58.8 kJ/mol 的活化自由能形成配合物 **9**, 因为 Cu(III) 倾向于四配位所以在配合物 **9** 中叔丁醇离子不倾向于离开, 此时结合溶液中的氧负离子, 形成卤素键带走碘离子形成配合物 **6**. **TS2-1** 的活化自由能垒为 60.1 kJ/mol, 值得注意的是, **6** 比 **5** 低 9.0 kJ/mol, 这说明配体交换在能量方面具有优势, 也符合六元环比较稳定性的观点. 从 **6** 到 **7**, 能量进一步降低到 -82.2 kJ/mol, 说明叔丁醇的释放会形成稳定的中间体 **7**. 而 **TS3** 活化自由能为 36.7 kJ/mol, 相对 **TS2** 来说也是低的活化自由能垒. 对比热力学活化自由能图表明, 总反应放热 201.5 kJ/mol. 根据该模型, 整个反应的速率决定步骤是配体交换, 该步的活化自由能垒为 60.1 kJ/mol, 以 **5** 和 **TS2-1** 之间的吉布斯自由能计算得到.

分子内 2-(2-碘苯基)-1-乙醇 C—O 交叉偶联反应四个过渡态的几何结构见图 4. 相应的原子对应的颜色如图注释中给出. 过渡态 **TS1** 的活化自由能为 23.4 kJ/mol, 该步骤的活化自由能垒很低, 在室温下用 5 min 完成反应是合理的. **TS1** 中 Cu—I、Cu—Ph 和 Ph—I 的距离分别为 0.252 nm、0.198 nm 和 0.250 nm, 明显为三

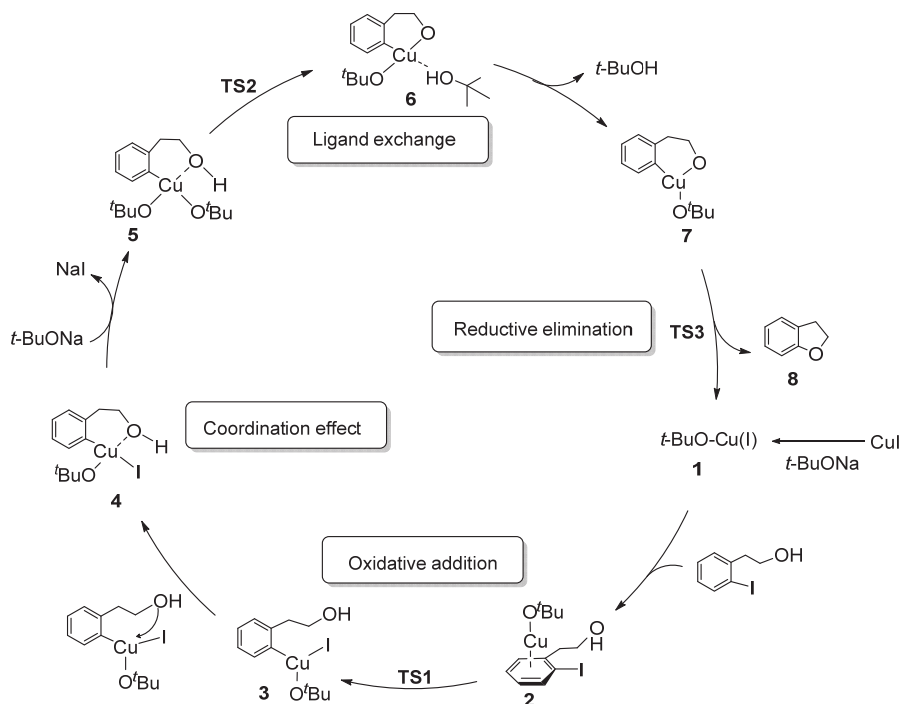


图 2 关于铜催化 2-(2-碘苯基)-1-乙醇交叉偶联反应机理的计算结果

Figure 2 Calculation results on the mechanism of copper catalyzed cross coupling reaction of 2-(2-iodophenyl)ethan-1-ol

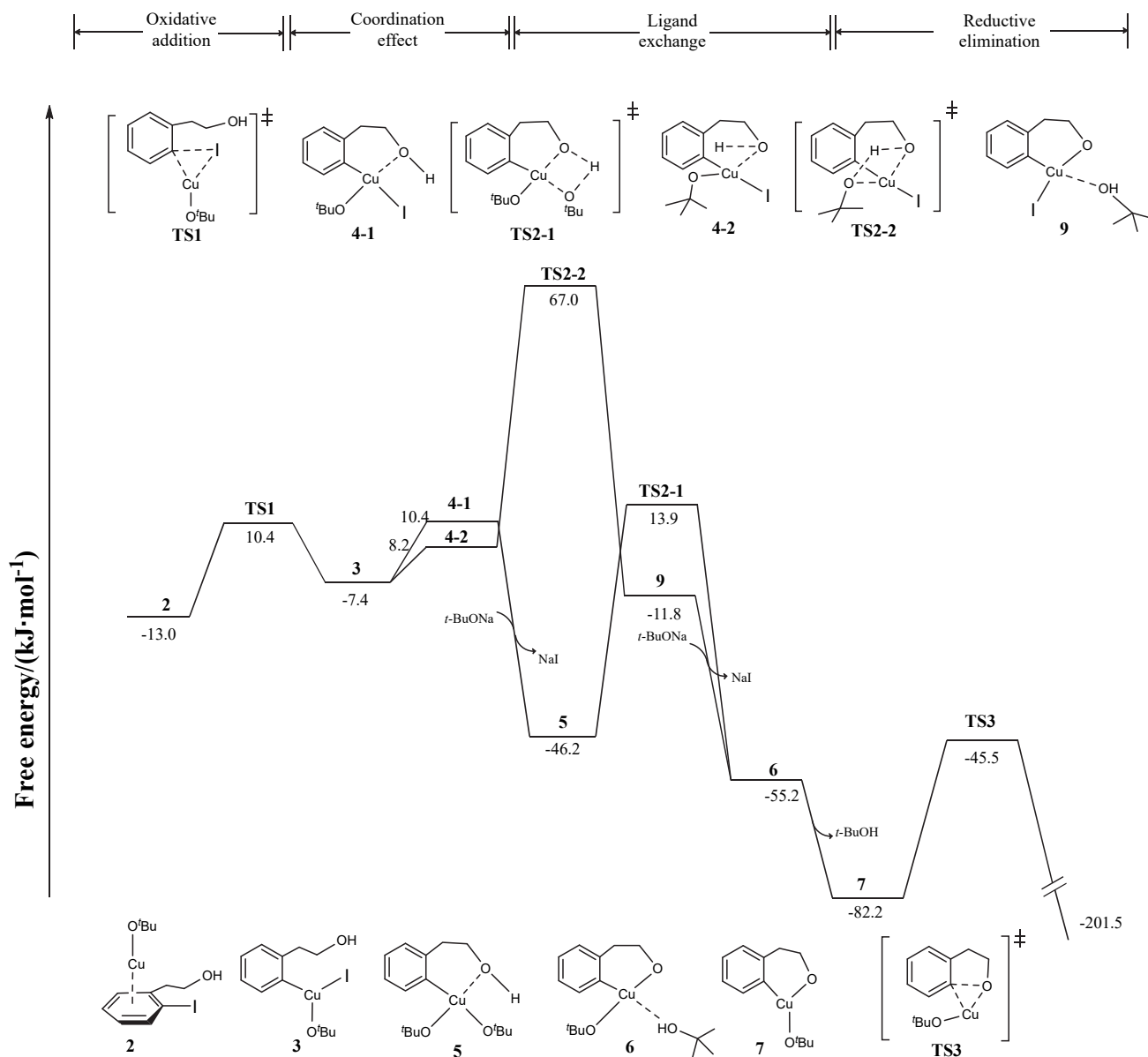


图3 铜催化的2-(2-碘苯基)-1-乙醇分子内偶联反应的吉布斯自由能图

Figure 3 Gibbs free energy diagram of Cu(I)-catalyzed intramolecular coupling reaction of 2-(2-iodophenyl)ethan-1-ol

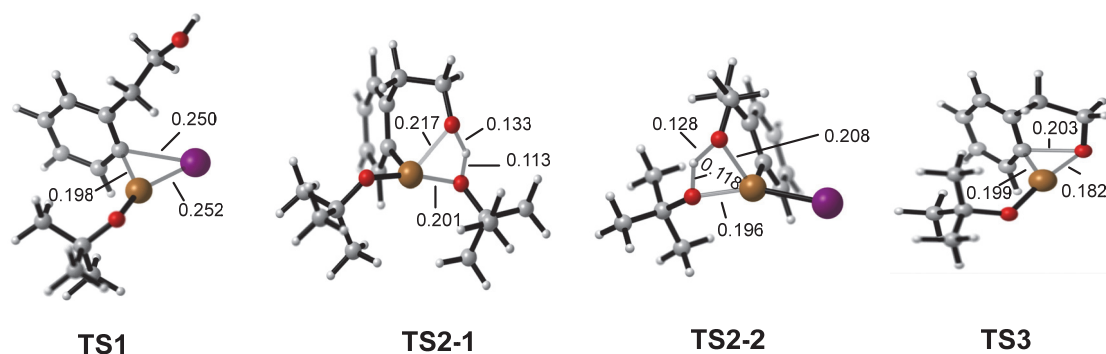


图4 图3中四个过渡态的几何形状。颜色：铜，橙色；碘，紫色；氧，红色；碳，氢，灰色。在过渡态中，灰色线连接的原子是积极参与过渡态的原子，对应键长在图中标注。所有的单位是nm

Figure 4 The geometry of the four transition states in Figure 3. Color: Cu, orange; I, violet; O, Red; C, H, Grey. In the transition state, the atoms connected by the gray line are the atoms actively participating in the transition state, and the corresponding bond length is indicated in the figure. All distances are given in nm

元环过渡态. 此时, Cu—Ph 键和 Cu—I 键形成, Ph—I 键断裂. 然而, 配体交换的 **TS2-1** 高达 60.1 kJ/mol, 其中过渡态中 Cu—O(叔丁醇氧)、O—H(叔丁醇氧)、Cu—O(分子内醇氧)、O—H(分子内醇氧)的距离分别为 0.201 nm, 0.113 nm, 0.217 nm 和 0.133 nm, 而 **TS2-2** 四元环过渡态中 Cu—O(叔丁醇氧)、O—H(叔丁醇氧)、Cu—O(分子内醇氧)、O—H(分子内醇氧)的距离分别为 0.196 nm, 0.118 nm, 0.208 nm 和 0.128 nm, 从 Cu—O(分子内醇氧)距离来看 **TS2-1** 中更远(0.217 nm vs. 0.208 nm), 也证明叔丁醇离子的强配位作用. **TS3** 是一个典型的还原消除反应, Cu—Ph 键和 Cu—O 键断裂, Ph—O 键形成, 释放产物和催化剂物种.

3 结论

本工作利用密度泛函理论(DFT)进行了细致的量化计算, 讨论了 Cu(I)催化的 C—O 交叉偶联反应中芳卤化物生成烷基芳基醚的反应机理, 并对芳基碘化物的反应机理进行了详细的解释. 反应机理涉及四个步骤: (1)氧化加成, (2)配位效应, (3)配体交换, (4)还原消除. 首先发现叔丁醇盐具有较强的配位效应, 从而形成稳定的中间体. 其次指出配体交换反应是整个反应的决速步. 配体交换反应前是被强碱慢慢接近形成卤键(XB)所活化. 计算结果和实验数据能较好地吻合, 以期有助于 Ullmann 反应机理的阐述.

4 实验部分

所有的分子配合物使用密度泛函理论在极化连续介质模型(polarizable continuum model, PCM)中进行计算, 使用带有 B3LYP 泛函的 Gaussian16 Rev. B01 包^[14]. 在优化过程中, C、O、N、H 原子均采用标准的 6-31G(d) 基组^[15], 而 Cu、I 则采用 Stuttgart 赝势基组(SDD)^[16]. 使用 Grimme D3 方法^[17]对所有的配合物进行了弥散校正. 频率计算在相同的理论水平上进行, 以确定计算出的几何结构是极小值(没有虚频)还是过渡态(一个虚频), 并提供相应温度下自由能的热修正. 用 B3LYP/def2-tzvp 在基于密度的溶剂化模型(solvation model based on density, SMD)^[18]中计算了额外的单点能量, 包括溶剂化(溶剂是 *N,N*-二甲基甲酰胺, *N,N*-dimethylformamide)和色散校正. 这些计算结果已用于其它铜催化的交叉偶联反应, 并已被证明产生了准确的结果^[19]. 对所有过渡态进行了内禀反应坐标(intrinsic reaction coordinates, IRC)^[20]计算, 以确认结构确实连接了反应物和产物两个极小中间体. 我们计算的吉布斯自由能被校正为使用标准浓度 1 mol/L 的标准状态, 在给定的温度下计算最终的吉布斯自由能, 按照以下公式^[18]给出:

$$G_{\text{sol}}^T = E_{\text{sol}} + \Delta G_{\text{sol, corr}}^T + RT \ln(C^{1 \text{ mol/L}} / C^{0.1 \text{ MPa}}) \quad (1)$$

其中 E_{sol} 是在基于密度的溶剂化模型(SMD)中使用 B3LYP/def2-tzvp 计算额外单点能量, $\Delta G_{\text{sol, corr}}^T$ 是在反应相应温度下吉布斯自由能的热校正项, 反应以 0.1 MPa 作为初始态, 还要加上标准态转换的校正, 于是通过 Gaussian 算出来的结果额外加一个校正项来实现, 这种校正项被计算为 $RT \ln(C^{1 \text{ mol/L}} / C^{0.1 \text{ MPa}})$, 其中 $C^{0.1 \text{ MPa}} = N/V = P/RT$ ($T = 298.15 \text{ K}$, $C^{0.1 \text{ MPa}} = 0.0409 \text{ mol/L}$)计算出来的 $C^{0.1 \text{ MPa}}$ 带入 $RT \ln(C^{1 \text{ mol/L}} / C^{0.1 \text{ MPa}})$ 即可算出在对应溶液中对温度下的吉布斯自由能的校正项, 然后带入(1)就可以算出来在指定温度下的溶质自由能.

References

- [1] (a) Evano, G.; Wang, J. J.; Nitelet, A. *Org. Chem. Front.* **2017**, 2480. (b) Ding, H.-W.; Li, J.; Guo, Q.-H.; Xiao, Y. *Chinese J. Org. Chem.* **2017**, 37, 3112 (in Chinese). (丁怀伟, 李娟, 郭庆辉, 肖琰, 有机化学, **2017**, 37, 3112.)
- [2] (a) Liu, Y. J.; Zhang, D. M.; Xiao, S. H.; Qi, Y.; Liu, S. F. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, 8, 858. (b) Merritt, J. M.; Andiappan, M.; Pietz, M. A.; Richey, R. N.; Sullivan, K. A.; Kjell, D. P. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, 20, 178. (c) Monnier, F.; Taillefer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6954. (d) Cho, G. Y.; Remy, P.; Jansson, J.; Moessner, C.; Bolm, C. *Org. Lett.* **2004**, 6, 3293.
- [3] Yang, J.-P.; Zhang, L.; Jin, X.-P.; Gao, H.-Q.; Fang, J.-H.; Li, R.-F.; Fang, Y.-W. *Chinese J. Org. Chem.* **2013**, 33, 1647 (in Chinese). (杨建平, 张莉, 金小平, 高浩其, 房江华, 李瑞丰, 方烨汶, 有机化学, **2013**, 33, 1647.)
- [4] (a) Ouali, A.; Taillefer, M.; Spindler, J. F.; Jutand, A. *Organometallics* **2007**, 26, 65. (b) Sambigao, C.; Marsden, S. P.; Blacker, A. J.; McGowan, P. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 3525.
- [5] Weingarten, H. J. *Org. Chem.* **1964**, 29, 3624.
- [6] Paine, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1496.
- [7] Marcoux, J. F.; Doye, S.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10539.
- [8] Mayoral, J. A.; Rodriguez-Rodriguez, S.; Salvatella, L. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 9274.
- [9] Tye, J. W.; Weng, Z.; Johns, A. M.; Incarvito, C. D.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9971.
- [10] Yu, H. Z.; Jiang, Y. Y.; Fu, Y.; Liu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 18078.
- [11] Chen, Z. X.; Jiang, Y. W.; Zhang, L.; Guo, Y. L.; Ma, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 3541.
- [12] Legon, A. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2687.
- [13] Lefevre, G.; Franc, G.; Adamo, C.; Jutand, A.; Ciofini, I. *Organometallics* **2012**, 31, 914.
- [14] (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785. (b) Michlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200. (c) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648. (d) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [15] (a) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257. (b) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 724.
- [16] Bergner, A.; Dolg, M.; Kuchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431.
- [17] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
- [18] Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6378.
- [19] (a) Jover, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 29344. (b) Jover, J. *J. Chem.* **2015**, 2015, 430358. (c) Jover, J.; Spuhler, P.; Zhao, L. G.; McArdle, C.; Maseras, F. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 4200. (d) Jover, J.; Maseras, F. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 11981. (e) Jover, J. *ACS Catal.* **2014**, 4, 4389.
- [20] (a) Fukui, K. *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 4161. (b) Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363.

(Cheng, B.)