基于萘基新型冠醚的合成、晶体结构及其对联吡啶盐的络合性能研究

宗乾收^{*,a,b,c} 吴建一^{a,b}^(a) 嘉兴学院生物与化学工程学院 嘉兴 314001)^(b) 嘉兴市化工清洁工艺重点实验室, 浙江嘉兴 314001)^(c) 浙江大学药学院 杭州 310058)

摘要 以 2,7-二羟基萘为起始原料, 经与 8-(对甲苯磺酰氧基)-3,6-二氧-1-辛醇醚化, 再与对甲苯磺酰氯酯化得 **7**, **7** 最后与 2,7-二羟基萘在碳酸铯为碱作用下得基于 2,7-二羟基萘基块新型的冠醚, 三步总收率为 35%。利用单晶 X 衍射研究其结构, 晶体为三斜晶系, *P*-1 空间群, $a=8.165(3)$ Å, $b=13.435(4)$ Å, $c=14.083(3)$ Å, $\gamma=64.11(2)^\circ$, $\beta=80.40(3)^\circ$, $\gamma=88.19(3)^\circ$, $V=1368.9(7)$ Å³, $Z=2$, $D_c=1.331$ g/cm³, $\lambda=0.071070$ nm, $\mu(\text{Mo K}\alpha)=1.331$ mm⁻¹, $M_r=353.22$, $F(000)=584$ 。在 **1** 的晶体结构中, 两个萘基块通过二缩三乙二醇醚键相连形成 1 个二萘并[30]-冠-8 大环结构, 空腔大小为 8.2 Å × 12.0 Å, 分子呈 Z 型结构。通过核磁研究了主体分子 **1** 对联吡啶盐在溶液中的相互络合作用。

关键词 冠醚; 合成; 晶体结构; 络合; 联吡啶盐

Novel Naphthalene-Based Crown Ether: Synthesis, Crystal Structure and Its Complexation with Paraquat Derivatives

Zong, Qianshou^{*,a,b} Wu, Jianyi^{a,b}^(a) Department of Biology and Chemical Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001)^(b) Key Laboratory of Chemical Cleaning Technology, Jiaxing City, Jiaxing 314001)^(c) School of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058)

Abstract A Novel naphthalene-based crown ether has been synthesized by the etherification of 2,7-dihydroxynaphthalene with 8-tosyloxy-3,6-dioxaoctanol in the presence of K₂CO₃, followed by reaction with *p*-toluenesulfonyl chloride to give **7**. Compound **7** was further reacted with 2,7-dihydroxynaphthalene in the presence of cesium carbonate to give **1** in 38% total yield. Its crystal structure was determined by X-ray diffraction method. The crystal is of triclinic, space group *P*-1 with $a=8.165(3)$ Å, $b=13.435(4)$ Å, $c=14.083(3)$ Å, $\alpha=64.11(2)^\circ$, $\beta=80.40(3)^\circ$, $\gamma=88.19(3)^\circ$, $V=1368.9(7)$ Å³, $Z=2$, $D_c=1.331$ g/cm³, $\lambda=0.071070$ nm, $\mu(\text{Mo K}\alpha)=1.331$ mm⁻¹, $M_r=353.22$, $F(000)=584$. The crystal structure of **1** shows that two naphthalene units are linked two tri(ethylene glycol) bridges to form dinaphthalzo[30]crown-8 cavity and one Z-like central cavity with size of *ca.* 8.2 Å × 12.0 Å. The host **4** was proved to be a efficient host for the complexation with paraquat derivatives in solution by ¹H NMR.

Keywords crown ethers; synthesis; crystal structure; complexation; paraquat derivatives

自 1967 年 Pedersen^[1]首次发现冠醚以后, 冠醚的特殊性质立刻引起各国化学家的重视, 大量类似结构的冠状化合物被合成出来。冠醚作为超分子化学第一代的主客体分子, 经过四十多年的研究在新型冠醚的合成、识别及组装研究方面已取得了丰硕的研究成果^[2~8]。在冠醚的主客体研究中, 联吡啶盐衍生物(*N,N'*-二烷基-4,4'-联

吡啶)是其中一个重要的客体分子。基于单环冠醚对客体联吡啶盐衍生物的认识作用, 已经报道^[9]了许多准轮烷、多聚准轮烷、轮烷、多聚轮烷和索烃的合成。

目前, 基于萘基块构筑的冠醚主体分子主要为萘基的 2, 3 位^[10], 主要研究其识别和组装性质; 而基于萘基块 2, 7 位的冠醚主体分子构筑还没有被报道。最近我

* E-mail: zongqs@iccas.ac.cn

Received November 20, 2012; revised December 4, 2012; published online December 10, 2012.

Project supported by the China Postdoctoral Science Foundation (No. 2011M500989) and the Excellent Yong Teachers Program of Zhejiang Province (No. 00511024).

中国博士后科学基金面上基金(No. 2011M500989)、浙江省高校优秀青年教师(No. 00511024)资助项目。

们^[11],报道了基于萘基块新型开链冠醚的合成及晶体结构研究.由于这个开链冠醚结构的侧链较短对联吡啶盐没有络合作用.因此,我们基于富电子的2,7位萘基块设计并合成了具有更大空腔的新型冠醚二萘并[30]-冠-8 (**4**) (Scheme 1),并研究了其晶体结构及其对联吡啶盐的络合性能(图1).

图1 主体分子**4**和客体分子**5**~**7**的结构及氢质子的归属
Figure 1 Structures and protons designations of the host **4** and guests **5**~**7**

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

Bruker 400 型核磁共振仪[德国布鲁克公司, 内标 TMS, 溶剂为氘代氯仿(CDCl₃)或氘代乙腈(CD₃CN)], SGW X-4 型熔点仪测定(温度计未校正), PE 2400 II 型 CHNS/O 元素分析仪(美国 Perkin Elmer 公司), UltimaTm Global MICROMASS-TOF 质谱仪, MERCURY CCD-AFC8 单晶 X 射线衍射仪(日本). 2,7-二羟基萘(南通柏鸣化工有限公司)、8-(对甲苯磺酰氧基)-3,6-二氧-1-辛醇(自制, 按照文献[12]合成), 其他试剂和溶剂均为市售分析纯或化学纯.

1.2 化合物的合成

1.2.1 2,7-二[8-(对甲苯磺酰氧基)-3,6-二氧-1-辛氧基]萘(**3**)的合成

在 100 mL 单口烧瓶中加入 2.00 g (12.5 mmol) 2,7-二羟基萘(**1**), 8.50 g (28.0 mmol) 8-(对甲苯磺酰氧基)-3,6-二氧-1-辛醇, 4.33 g (31.2 mmol) 干燥碳酸钾和 50 mL 干

燥乙腈, 氮气保护加热回流反应 24 h 至反应结束. 反应液冷却至室温、过滤除去碳酸钾、滤液减压浓缩得 **6** 的粗品. 不经分离, 直接将 **2** 的粗品溶于 60 mL 干燥的二氯甲烷进行下一步反应. 在冰浴下加入 11.12 g (48.0 mmol) 氧化银、7.5 g (39.7 mmol) 对甲苯磺酰氯和 1.17 g (7.3 mmol) 碘化钾, 保温搅拌 1 h 后撤去冰浴, 混合物升至室温继续反应 8 h. 反应完毕后, 在混合物中加 10 g 硅胶(200~300 目)过滤、滤饼用乙酸乙酯洗涤、减压蒸馏除去溶剂, 剩余物快速柱层析[乙酸乙酯/石油醚(*V*:*V*=2:1)]分离得到 7.87 g 油状产品 **3**, 产率为 86%. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.40 (s, 6H, CH₃), 3.62 (t, *J*=4.0, 5.0 Hz, 4H, OCH₂), 3.69 (q, *J*=4.5, 5.0 Hz, 8H, OCH₂), 3.87 (t, *J*=4.5, 5.0 Hz, 4H, OCH₂), 4.15 (t, *J*=4.5, 5.0 Hz, 4H, OCH₂), 4.21 (t, *J*=4.5, 5.0 Hz, 4H, OCH₂), 7.01 (dd, *J*=2.5, 8.0 Hz, 2H, ArH), 7.04 (d, *J*=2.0 Hz, 2H, ArH), 7.30 (d, *J*=8.0 Hz, 4H, ArH), 7.63 (d, *J*=9.0 Hz, 2H, ArH), 7.78 (d, *J*=8.5 Hz, 4H, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 21.6, 67.4, 68.7, 69.3, 69.8, 70.6, 70.8, 106.3, 116.4, 124.4, 127.9, 129.1, 129.8, 132.9, 135.8, 144.8, 157.3; MS (ESI) *m/z*: 733.24 [M+H]⁺. Anal. calcd for C₃₆H₄₄O₁₂S₂: C 59.00, H 6.05; found C 59.04, H 6.03.

1.2.2 新型冠醚二萘并[30]-冠-8 (**4**)的合成

在 500 mL 三口烧瓶中加入 3.7 g 碳酸铯(11.5 mmol) 和 300 mL 干燥 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 磁力搅拌和氮气保护下升温至 90 °C, 再将 3.92 g (5.4 mmol) **3** 和 0.864 g (5.4 mmol) **1** 溶于 100 mL 干燥 DMF 的混合溶液慢慢滴加上述溶液中, 8 h 滴完并继续保温反应 72 h. 反应完毕后, 混合物冷却至室温、过滤除去碳酸铯、减压蒸馏除去溶剂, 剩余物快速柱层析[二氯甲烷/乙酸乙酯(*V*:*V*=20:1)]分离得到 1.32 g 白色固体 **4**, 产率 42%. m.p. 258.0~260.0 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 3.762 (s, 8H, OCH₂), 3.88 (t, *J*=4.8, 4.4 Hz, 8H, OCH₂), 4.10 (t, *J*=4.4, 5.2 Hz, 8H, OCH₂), 6.89 (d, *J*=2.0 Hz, 4H, ArH), 7.00 (dd, *J*=2.4, 6.4 Hz, 4H, ArH), 7.57 (d, *J*=8.8 Hz, 4H, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 67.34,

Scheme 1

69.68, 71.14, 106.43, 116.35, 124.37, 129.04, 135.77, 157.29; MS (ESI) m/z : 549.25 $[M+H]^+$. Anal. calcd for $C_{32}H_{36}O_8$: C 70.06, H 6.61; found C 70.10, H, 6.59.

1.3 化合物 4 的晶体培养和结构测定

将化合物 4 溶解在氯仿和乙腈(体积比为 2:1)中配成适当的稀溶液置于三角锥形瓶中, 用滤纸覆盖瓶口, 室温静置待溶剂自然挥发得所需晶体. 取 $0.50\text{ mm} \times 0.50\text{ mm} \times 0.40\text{ mm}$ 的无色晶体置于石墨单色化 Mo $K\alpha$ ($\lambda=0.071070\text{ nm}$) 辐射为光源, 在 $293(2)\text{ K}$ 下以 $\omega/2\theta$ 方式扫描, 在 $3.0^\circ \leq \theta \leq 25.3^\circ$, $-9 \leq h \leq 9$, $-16 \leq k \leq 16$, $-15 \leq l \leq 16$ 的范围内收集到 12870 个衍射数据, 其中 4920 个为独立数据($R_{\text{int}}=0.026$), 可观察衍射点 3755 个 [$I > 2\sigma(I)$], 晶体结构由直接法解出, 对全部非氢原子的坐标及各向异性参数用 SHELXS-97^[13,14] 程序以最小二乘法修正 F^2 进行精修, 最终偏离因子 $R=0.053$, $wR=0.126$. 化合物 4 在剑桥晶体结构数据库的编号为 CCDC910861.

2 结果与讨论

2.1 合成

Scheme 1 所示是目标分子 4 的合成路线. 以 2,7-二羟基萘为起始原料, 在碳酸钾作碱下先与 8-(对甲苯磺酰氧基)-3,6-二氧-1-辛醇进行亲核取代反应得 2 粗品, 2 粗品无需分离直接与对甲苯磺酰氯反应得 3, 该反应中用到氧化银和碘化钾, 其中氧化银做碱、碘化钾为催化剂. 3 最后与 2,7-二羟基萘进行成环反应得到目标主体分子 4, 三步总收率为 35.0%. 产物分别经 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, 元素分析, 质谱和 X 射线衍射的证实. 制备 7 的后处理过滤需要加入少量硅胶, 主要目的是使过滤比较快速, 如果不加硅胶滤渣比较粘稠从而导致过滤困难. 最后一步成环反应的浓度保持在 $10\sim 20\text{ mmol/L}$ 之间反应收率最高, 且需要氮气保护. 反应中所需要的溶剂都需要经过 $4\text{ \AA}$ 分子筛干燥处理.

2.2 晶体结构

化合物 4 的晶体分子式为 $C_{32}H_{36}O_8$, 分子量为 548.61. 单晶 X 射线衍射测试表明该晶体属三斜晶系 (Triclinic), $P-1$ 空间群, 晶胞参数分别为 $a=8.165(3)\text{ \AA}$, $b=13.435(4)\text{ \AA}$, $c=14.083(3)\text{ \AA}$, $\alpha=64.11(2)^\circ$, $\beta=80.40(3)^\circ$, $\gamma=88.19(3)^\circ$, $V=1368.9(7)\text{ \AA}^3$, $Z=2$, $D_c=1.331\text{ g/cm}^3$, $\lambda=0.071070\text{ nm}$, $\mu(\text{Mo } K\alpha)=1.331\text{ mm}^{-1}$, $M_r=353.22$, $F(000)=584$. 化合物的晶体结构见图 2, 晶胞堆积图见图 4.

在晶体结构中, 2 个萘环的 2,7 位分别通过 2 个二缩三乙二醇醚键相连形成 1 个二萘并[30]-冠-8 的大环结

图 2 主体分子 4 的晶体结构图,
Figure 2 Crystal structure of 4

构, 环的空腔大小为 $8.2\text{ \AA} \times 12.0\text{ \AA}$, 分子呈 Z 型结构. 两个萘环[C(1)—C(10)和 C(17)—C(26)]之间二面角为 $16.5(2)^\circ$. 分子间通过 $\text{C—H}\cdots\text{O}$ 氢键作形成二聚体(图 3 和表 1), 有趣的是这些二聚体通过进一步的 $\text{C—H}\cdots\pi$ 相互作用叠加成二维层状结构平行于 ab 平面(图 4).

图 3 化合物 4 的氢键环状二聚体
Figure 3 Cyclic hydrogen-bonded dimer in the title compound 4

图 4 二聚体叠加成的二维层状结构
Figure 4 Two-dimensional sheets parallel aggregated by dimers

表 1 氢键键长($\text{\AA}$)
Table 1 Hydrogen-bond geometry

$D\cdots H\cdots A$	$D\cdots H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$\text{C}(13)\cdots\text{H}(13\text{B})\cdots\text{O}(5)^a$	0.97	2.57	3.432(3)	148
$\text{C}(28)\cdots\text{H}(28^a)\cdots\text{O}(4)^b$	0.97	2.48	3.425(3)	165
$\text{C}(16)\cdots\text{H}(16\text{B})\cdots\text{C}(g4)^b$	0.97	2.88	3.704(2)	144
$\text{C}(32)\cdots\text{H}(32^a)\cdots\text{C}(g2)^c$	0.97	2.82	3.592(4)	138

^a $x-1, y, 1+z$; ^b $2-x, 2-y, -z$; ^c $2-x, 2-y, 1-z$.

2.3 识别性能初步研究

通过核磁滴定分别研究了主体分子 **4** 对缺电子联吡啶盐 **5**~**7** (烷基链长度越来越长的顺序) 在溶液中的相互络合作用, 溶剂为混合溶剂 [氘代氯仿/氘代乙腈 ($V:V=2:1$)], 温度为室温. 当向主体 **4** 的溶液中加入 1 equiv. 的客体分子 **5** 时, 溶液的颜色立即变成橙色, 主要是因为富电子的主体 **4** 和缺电子的甲基联吡啶盐 **5** 之间发生了电荷转移. 当等物质的量的主体 **4** 和联吡啶盐 **6** 或 **7** 混合时溶液的颜色也变成橙色, 同样说明了主客体之间发生了电荷转移; 而主体与 3 个不同客体分子络合的颜色变化基本相同, 则说明主体分子对 3 个不同客体分子的识别作用相当. 通过向主体中 **4** 不断加入客体的核磁滴定实验, 主要观察主体上氢质子的化学位移变化, 利用分子比工作曲线^[3a] 算出主体 **4** 和联吡啶盐 **5**, **6** 和 **7** 的分子作用比都是 1:1.

如图 5 所示, 当向主体 **4** 中加入 1 equiv. 的 **5** 时, 氢谱发生了非常明显的变化 (图 5b): 主体上 H_1 , H_2 , H_3 和客体上的 H_a 及 H_b 明显向高场发生了移动, 化学位移变化值见表 2; 而客体 N -甲基上的 H_c 基本无变化. H_1 , H_2 , H_3 , H_a 和 H_b 向高场移动了比较大的化学位移说明了主客体芳环之间存在比较强的 π - π 相互作用, 而 H_c 基本无变化说明甲基上的氢原子没有与主体分子上的冠醚氧原子形成氢键. 从而可以推断在溶液中联吡啶盐是从主体分子 Z 形空穴中穿插而过. 同样当向主体 **4** 的混合溶剂中加入一当量的 **6** 或 **7** 时, 主体上 H_1 , H_2 , H_3 和客体上的 H_a 及 H_b 明显向高场发生了移动. 由表 2 可以看出, 主体分子与不同联吡啶盐化学位移变化值基本相同, 也说明了络合性能相似. 另外, 我们利用 Scatchard 曲线^[15] 计算出它们的络合常数 ($K_{a\ 4+5}$, $K_{a\ 4+6}$ 和 $K_{a\ 4+7}$) 分别为 $(3.53 \pm 0.2) \times 10^2$, $(3.26 \pm 0.3) \times 10^2$ 和 $(3.15 \pm 0.2) \times 10^2$ L/mol, 络合常数变化不大, 进一步证明了主体分子 **4** 对

图 5 室温下在 $CD_3CN/CDCl_3$ ($V:V=1:2$) 中的部分氢谱图 (400 MHz)

Figure 5 Partial 1H NMR spectra (400 MHz) in $CD_3CN/CDCl_3$ ($V:V=1:2$)

(a) Free host **1**, (b) **4** and 1.0 equiv. of **5**, (c) free guest **5**. $[4]_0 = 8$ mmol/L

客体分子联吡啶盐不具有选择性识别作用.

表 2 化学位移变化

Table 2 Change of chemical shift

Host+Guest	$\Delta\delta_{H_1}$	$\Delta\delta_{H_2}$	$\Delta\delta_{H_3}$	$\Delta\delta_{H_a}$	$\Delta\delta_{H_b}$
4+5	0.15	0.44	0.58	0.21	0.52
4+6	0.13	0.44	0.56	0.20	0.51
4+7	0.11	0.42	0.54	0.20	0.50

3 结论

本文报道了基于萘基块新型二萘并[30]-冠-8 冠醚主体分子 **4** 合成, 产物通过 1H NMR, ^{13}C NMR, 元素分析, 质谱和 X 射线衍射进行了结构表征, 并初步研究了其对联吡啶盐识别性能. 目前, 该主体分子对其它客体分子识别性能及组装工作正在研究当中.

References

- (a) Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495.
(b) Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.
- Liu, Y.; You, C. C.; Zhang, H. Y. *Supramolecular Chemistry*, Nankai University Publication, Tianjin, **2001** (in Chinese). (刘育, 尤长城, 张衡益, 超分子化学, 南开大学出版社, 天津, **2001**.)
- (a) Zong, Q. S.; Chen, C. F. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 211.
(b) Zong, Q. S.; Zhang, C.; Chen, C. F. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1859.
(c) Han, Y.; Lu, H. Y.; Zong, Q. S.; Guo, J. B.; Chen, C. F. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2422.
(d) Zhao, J. M.; Zong, Q. S.; Chen, C. F. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5092.
(e) Su, Y. S.; Chen, C. F. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1888.
- Tang, C. C.; Wang, L. H.; Yun, Y. B.; Zhang, C. L.; Liu, B. Q. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 343 (in Chinese). (唐橙橙, 王丽华, 俞延滨, 张陈淋, 刘必前, 化学学报, **2011**, *69*, 343.)
- Zhang, Q.; Xu, J. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2287 (in Chinese). (张强, 许娟, 化学学报, **2011**, *69*, 2287.)
- Ye, Q. J.; Yang, F. F.; Zhang, Y. Y.; Jiao, Z. Y.; Guo, H. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 189 (in Chinese). (叶进启, 杨发福, 张筱逸, 焦自玉, 郭红玉, 有机化学, **2012**, *32*, 189.)
- (a) Huang, F. H.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Ashraf-Khorassani, M.; Gibson, H. W. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 809.
(b) Huang, F. H.; Gibson, H. W.; Bryant, W. S.; Nagvekar, D. S.; Fronczek, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9367.
(c) Pederson, A. M. P.; Ward, E.; Schoonover, D. S.; Slebodnick, C.; Gibson, H. W. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9094.
(d) Zhang, M. M.; Zhu, K. L.; Huang, F. H. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8131.
(e) Zhang, M. M.; Zheng, B.; Huang, F. H. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10103.
- (a) Chen, L.; Zhang, Y. M.; Liu, Y. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 9500.
(b) Chen, L.; Zhang, H. Y.; Liu, Y. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9766.
- (a) Sauvage, J. P.; Dietrich-Buchecker, C. *Molecular Catenanes*, Eds.: Rotaxanes and Knots, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1999**.
(b) Amabilino, D. B.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725.

- (c) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348.
- [10] (a) Suresh, M.; Mandal, A. K.; Kesharwani, M. K.; Adarsh, N. N.; Ganguly, B.; Kanaparthi, R. K.; Samanta, A.; Das, A. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 138.
(b) Mandal, A. K.; Das, P.; Mahato, P.; Acharya, S.; Das, A. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6789.
(c) Davidson, G. J. E.; Sharma, S.; Loeb, S. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4938.
(d) Hubbard, A. L.; Davidson, G. J. E.; Patel, R. H.; Wisner, J. A.; Loeb, S. J. *Chem. Commun.* **2004**, *39*, 138.
- [11] Zong, Q. S.; Wu, J. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 1509 (in Chinese).
(宗乾收, 吴建一, 有机化学, **2012**, *32*, 1509.)
- [12] Boerjesson, L.; Welch, C. J. *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 621.
- [13] Sheldrick, G. M. *SHELXS97, A Program for Automatic Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [14] Sheldrick, G. M. *SHELXS97, A Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [15] Connors, K. A. *Binding Constants*, J. Wiley and Sons, New York, **1987**.

(Qin, X.)