吡啶并[2,3-*d*]嘧啶衍生物受体的合成及对阴离子识别研究

黄志斌 刘学成 胡明华 林伟 史达清*

(苏州大学材料与化学化工学部 江苏省有机合成重点实验室 苏州 215123)

摘要 通过 6-氨基嘧啶、取代苯甲醛与丙二腈的三组分反应合成了 4 种吡啶并[2,3-*d*]嘧啶受体分子, 利用紫外-可见吸收光谱考察了其与 F^- , Cl^- , Br^- , AcO^- , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$ 等阴离子的作用. 结果表明该类受体分子与阴离子形成氢键配合物, 导致吡啶并[2,3-*d*]嘧啶受体的光谱发生变化. 测定了配合物的结合比和稳定常数, 发现受体化合物对 AcO^- 离子具有良好的选择性, 对其它多种阴离子无影响. Job 曲线表明受体分子与阴离子间形成 1 : 1 型的配合物. 1H NMR 滴定进一步证实了氢键作用的存在及参与类型.

关键词 吡啶并[2,3-*d*]嘧啶; 阴离子识别; 氢键作用

Synthesis of Receptors Based on Pyridio[2,3-*d*]pyrimidines and Their Anion Recognition

Huang, Zhibin Liu, Xuecheng Hu, Minghua Lin, Wei Shi, Daqing*

(Key Laboratory of Organic Synthesis of Jiangsu Province, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123)

Abstract Four new receptors containing pyridio[2,3-*d*]pyrimidines were synthesized via three-component reaction of 6-aminopyrimidine, substituted benzaldehydes and malononitrile. The properties of the receptors with anions such as F^- , Cl^- , Br^- , AcO^- , HSO_4^- and $H_2PO_4^-$ were examined by UV-Vis spectroscopy. The results showed that receptors have good selectivity to AcO^- . However, no obvious changes were observed on the other anions. The Job plot indicated that a 1 : 1 stoichiometry complex was formed between receptors and anions. The results also showed that hydrogen-bonding interaction was formed between the receptors and anions. The combination assumed above was confirmed by the results of 1H NMR titration.

Keywords pyridio[2,3-*d*]pyrimidines; anion recognition; hydrogen-bonding interaction

分子识别是主体对客体的选择性结合并产生某种特定功能的过程, 是研究组装体系的基础和组装高级结构的必要途径. 阴离子在生物体的代谢过程中具有重要作用, 其在细胞膜内外的传输是在响应结合蛋白的控制和识别下完成的. 但因为阴离子相对于阳离子几何外形多样、相对大的体积、较低的电子云密度、强的溶剂化趋势及在不同酸性溶剂中变化敏感的质子化等多种因素而在很长时间内未受到足够的关注. 基于阴离子在临床医学、环境检测和生物代谢过程中的重要意义, 设计合成对不同阴离子具有选择性识别作用的受体分子目前已成为主客体化学与超分子化学领域的研究热点之一^[1,2]. 利用分子间的弱相互作用进行分子识别研究是

超分子化学领域中的一个重要的研究方向^[3]. 利用比色法检测某些阴离子, 具有操作简单、无需贵重仪器等优势, 更是引人注目^[4]. 在分子识别研究中, 氢键是阴离子识别研究中的重要作用方式之一. 因此, 引入可与目标客体分子形成氢键的识别基团是受体分子设计的重要途径之一, 如胺、酰胺、硫脲/脲、胍、吡咯和酚羟基等^[5-8]. 设计和合成具有形成氢键能力的新型受体分子是当前阴离子识别的研究热点之一^[9-17]. 由于吡啶并[2,3-*d*]嘧啶酮骨架中既具有可以形成氢键的酰胺键, 又由于吡啶环、氰基和苯环的共同吸电子的共轭作用使得酰胺氢的酸性增加, 更容易形成氢键, 有可能成为一种新型的阴离子受体. 在前期工作的研究基础上^[18-21], 我

* E-mail: dqshi@suda.edu.cn

Received July 25, 2013; revised October 12, 2013; published online October 16, 2013.

Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Higher Education Institutions (No. 11KJB150014).

江苏省高校自然科学基金(No. 11KJB150014)资助项目.

们通过水介质中 6-氨基嘧啶(**1**)、取代苯甲醛 **2** 与丙二腈 (**3**) 的三组分反应设计并合成了 4 种吡啶并[2,3-*d*]嘧啶衍生物 **4**, 合成路线见 Eq. 1. 考察了这四种新型阴离子受体对阴离子的识别作用, 研究表明, 该类受体分子对 AcO^- 具有良好的选择性识别能力.

1 结果与讨论

1.1 阴离子客体诱导受体化合物吸收光谱的变化

研究了乙腈中系列受体分子的吸收光谱, 比较受体分子对不同阴离子亲和能力及显色反应的差异. 结果表明苯甲醛对位取代为给电子基时, 合成出的受体均对 6 种阴离子无识别性, 而苯甲醛对位取代为吸电子基时, 受体分子 **4a**, **4b**, **4c**, **4d** 均对 AcO^- 有选择性识别作用.

图 1 乙腈中 5 倍量的阴离子存在下受体 **4a** (2×10^{-5} mol/L) 的吸收光谱

Figure 1 Absorption spectra of **4a** (2×10^{-5} mol/L) in acetonitrile in the presence of 5 equiv. of anions

以受体分子 **4a** 为例, 图 1 列出了乙腈中受体分子 **4a** 加入不同阴离子后紫外-可见吸收光谱的变化. 从图

1 中可看出受体分子 **4a** 对 6 种不同阴离子有着不同的光谱响应. 在不加阴离子时, 由于分子内电荷转移 (ICT)^[22], 受体分子 **4a**, **4b**, **4c**, **4d** 均在约 303 nm 处有吸收峰, 阴离子 AcO^- 时均能引起受体分子 **4a**, **4b**, **4c**, **4d** 吸收光谱的显著变化, 但是对 F^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- , Cl^- 及 Br^- 几乎没有响应. 说明受体分子对 AcO^- 有显著效应.

图 2 为受体分子 **4a** 加入不同浓度 AcO^- 阴离子后吸收光谱的变化. 加入 AcO^- 离子后, 溶液呈无色. 从图 2 中可以看出, 随着 AcO^- 浓度的增大, 在 226 nm 处, 吸光度逐渐减小, 并发生红移, 从 226 nm 处红移至 236 nm 处, 在 236 nm 处出现新的吸收峰, 同时随着 AcO^- 浓度的增大, 280 nm 处也出现新的吸收峰, 此峰为形成新的配合物的吸收峰, 吸光度逐渐增大, 并发生红移, 从 303 nm 处红移至 358 nm 处. 表明阴离子与受体的结合进一步促进了分子内电荷转移的程度, 于更长波长处出现新的电荷转移吸收峰. 同时可明显观察到在 230, 255, 286, 325 和 339 nm 处各有一个等吸收点, 说明有稳定配合物生成.

图 2 AcO^- 存在时受体 **4a** (2×10^{-5} mol/L) 在乙腈中的吸收光谱

Figure 2 Absorption spectra of host **4a** (2×10^{-5} mol/L) in acetonitrile with increasing AcO^- concentration,

1.2 受体分子 **4a**, **4b**, **4c** 和 **4d** 的阴离子配合物的稳定常数

由受体分子 **4a**, **4b**, **4c** 和 **4d** 的吸收光谱随 AcO^- 浓度变化引起的吸收光谱改变可见, 配合物吸收光谱中均出现五个等吸收点, 表明主客体分子间形成了具有确定化学计量比的稳定配合物. 采用 Job plot 法测定配合物的配合比, 受体分子与阴离子形成 1:1 型稳定配合物 (以受体分子 **4a** 为例, 图 3).

根据阴离子配合物最大吸收波长处吸光度值随阴离子浓度变化曲线, 按 1:1 型阴离子-受体配合物关系

式可计算出配合物的稳定常数^[23].

图3 Complex 4a-AcO⁻配合物的工作曲线
Figure 3 Job plot for complex 4a-AcO⁻

$$A = A_0 + \frac{A_{\text{lim}} - A_0}{2c_0} \left\{ c_0 + c_A + \frac{1}{K_a} - \left[\left(c_0 + c_A + \frac{1}{K_a} \right)^2 - 4c_0c_A \right]^{1/2} \right\}$$

其中 A_0 , A , A_{lim} 分别为受体分子及当阴离子存在时的吸光度和吸光度变化的极限值; c_0 为受体的浓度; c_A 为加入阴离子的浓度; K_a 为阴离子-受体配合物的稳定常数. 其他受体分子的分析与受体分子 4a 类似. 根据上述公式计算得到配合物的稳定常数列于表 1.

表 1 乙腈中受体分子与 AcO⁻ 配合物的稳定常数 K_a (L·mol⁻¹)

Table 1 Association constants K_a (L·mol⁻¹) between receptors and AcO⁻ in acetonitrile solution

Receptor	AcO ⁻	
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$K_a/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$
4a	300	8.9×10^6
4b	300	2.51×10^5
4c	300	1.43×10^5
4d	300	1.14×10^4

1.3 取代基对受体分子及其阴离子吸收光谱变化的影响

吡啶并[2,3-*d*]嘧啶衍生物具有 $p-\pi$ 共轭体系, 其吸收光谱的峰位置与取代基之间无明显的线性关系. 然而与阴离子形成配合物后, 其吸收光谱的峰位置变化与受体分子中的取代基之间呈现良好线性关系^[24]. 随着苯环上取代基的不同, 不同受体分子对同一种离子的作用呈现出一定的规律性. 受体分子随着取代基吸电子能力的增强 ($\text{H} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{NO}_2$), 受体分子中 NH 质子的酸性亦增强, 形成氢键的能力增强, 使其与阴离子的结合能力增强, 阴离子配合物稳定常数增大^[25], 结果见表 1. 受体分子均对 AcO⁻ 有较好的选择性识别作用. 这是由

于 AcO⁻ 体积较大, 空间效应影响较大, 是电子效应和空间效应协同作用的结果. 受体分子亦能与 AcO⁻ 形成了主-客体配合物, 配合物的形成可能打开可分子内电荷转移的通道, 启动受体分子基态时分子内电荷转移, 从而引起吸收光谱的显著红移. 阴离子与受体分子间的相互作用, 是通过 NH 质子作为阴离子的识别位点而与阴离子构筑起氢键配合物. 氢键的形成打开了分子内电荷转移的通道, 促进了受体分子内的电荷转移, 使整个分子的共轭体系增长, 分子的刚性结构增强, 从而引起受体吸收光谱显著红移^[18].

实验现象表明当苯甲醛对位取代为给电子基时, 合成出的受体分子均对 6 种阴离子无识别性, 而苯甲醛对位取代为吸电子基时, 受体分子才对 AcO⁻ 有选择性识别作用. 这是由于随着苯环上吸电子能力增强, 促进了分子内电荷转移, 产生短波长的 CT 吸收峰, 使其对阴离子的亲和力进一步增强. 吸电子基使电子云密度发生偏移, 配合物的形成可能打开了分子内电荷转移的通道, 启动了主体分子基态时分子内的电荷转移.

根据受体分子的紫外吸收光谱和最大吸收峰, 作了受体分子与 AcO⁻ 的拟合曲线. 以受体 4a 为例, 见图 4.

图4 受体 4a 与 AcO⁻ 的拟合曲线

Figure 4 The plot of the absorbance vs. concentration of AcO⁻ in CH₃CN

[4a] = 2×10^{-5} mol/L, $\lambda = 304$ nm; the correlation coefficient is 0.9977

1.4 识别机理探讨

受体分子对阴离子的高选择性识别是源于 AcO⁻ 对 NH 质子酸性的调控, 因此通过苯环上取代基的改变有利于改善该类受体分子对阴离子的识别选择性.

为了进一步阐明受体分子与阴离子的氢键作用本质, 进行了 ¹H NMR 滴定实验^[26]. 以 DMSO-*d*₆ 为溶剂, 受体分子 4a 中有两个 NH 质子的化学位移分别为 δ 11.03 和 11.56. 当加入不同浓度的 AcO⁻ 的四丁基铵盐的 DMSO-*d*₆ 溶液时, NH 质子峰逐渐消失, 并且峰形变宽, 积分面积减小(图 5). 同时由于阴离子与受体分子结

合后, 原 NH 质子上氮原子的电荷密度增大, 促进了受体分子内电荷移动, 使得芳香质子的化学位移向高场移动. 另外, 受体分子 **4a** 中的 NH₂ 峰($\delta=7.80$)并没有消失, 说明氨基(NH₂)没有参与形成氢键.

图5 DMSO-*d*₆中受体分子 **4a** 及其在存在时的 ¹H NMR 谱
Figure 5 ¹H NMR spectra of receptor **4a** and in the presence of AcO⁻ in DMSO-*d*₆

根据受体分子 **4a** 的 ¹H NMR 滴定实验中两个 NH 消失, 说明两个 NH 都参与了阴离子识别. 据此, 我们认为受体分子首先通过互变异构, 再与 AcO⁻ 形成氢键, 而实现识别的.

2 结论

利用简便的方法合成了四种对阴离子有识别作用的新型受体分子, 利用紫外-可见吸收光谱考察了其 F⁻, Cl⁻, Br⁻, AcO⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻ 等阴离子的作用. 结果表明该类受体分子能与 AcO⁻ 形成氢键配合物, 从而实现对 AcO⁻ 的选择性识别. 受体分子与阴离子间可形成 1:1 型的配合物, 据此建立了选择性识别阴离子体系. ¹H NMR 滴定结果为受体分子与 AcO⁻ 之间氢键作用本质提供了直接证据. 该工作对于为设计、发展 AcO⁻ 高选择识别新体系提供了有意义的参考依据.

3 实验部分

3.1 试剂与仪器

试剂: 所用试剂均为分析纯, 未作进一步处理. 乙腈为色谱纯, 所用阴离子为其四丁基铵盐, 均为 Alfa Aesar 公司产品, 使用前未作进一步纯化.

吸收光谱采用岛津 UV-2501PC 紫外可见分光光谱仪(1 cm 石英池), 红外光谱用 Tensor 27 型红外光谱仪(KBr 压片); 核磁共振用 Bruker DPX-400 MHz 核磁共振波谱仪(DMSO-*d*₆, TMS 内标)测定; 元素分析采用 Perkin-Elmer 2400 II 元素分析仪.

3.2 主体化合物合成与表征

将 6-氨基嘧啶 **1** (1 mmol) 与取代苯甲醛 **2** (1 mmol) 及丙二腈 **3** (1 mmol) 一起置于 10 mL 水中, 在相转移催化剂 TEBA (0.1 mmol) 存在下于 90 °C 下搅拌回流反应 4 h, 将反应物冷却到室温, 抽滤得到相应的粗产物, 粗产物用 DMF 重结晶分别得纯的化合物 **4**.

7-氨基-6-氰基-5-(4-硝基苯基)吡啶并[2,3-*d*]嘧啶-2,4(1*H*,3*H*)-二酮(**4a**): 产率 95%. m.p. > 300 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.59 (d, *J*=6.8 Hz, 2H, ArH), 7.80 (s, 2H, NH₂), 8.29 (d, *J*=6.8 Hz, 2H, ArH), 11.03 (s, 1H, NH), 11.56 (s, 1H, NH); IR (KBr) ν : 3200 (N—H), 1706 (C=O) cm⁻¹. Anal. calcd for C₁₄H₈N₆O₄: C 51.86, H 2.49, N 25.92; found C 52.03, H 2.46, N 26.05.

7-氨基-6-氰基-5-(4-氯苯基)吡啶并[2,3-*d*]嘧啶-2,4(1*H*,3*H*)-二酮(**4b**): 产率 81%. m.p. > 300 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.31 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, ArH), 7.48 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, ArH), 7.65 (s, 2H, NH₂), 10.93 (s, 1H, NH), 11.47 (s, 1H, NH); IR (KBr) ν : 3161 (N—H), 1705 (C=O) cm⁻¹. Anal. calcd for C₁₄H₈ClN₅O₂: C 53.60, H 2.57, N 22.33; found C 53.79, H 2.49, N 22.56.

7-氨基-6-氰基-5-(4-溴苯基)吡啶并[2,3-*d*]嘧啶-2,4(1*H*,3*H*)-二酮(**4c**): 产率 95%. m.p. > 300 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.25 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, ArH), 7.62 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, ArH), 7.67 (s, 2H, NH₂), 11.50 (s, 1H, NH); IR (KBr) ν : 3172 (N—H), 1716 (C=O) cm⁻¹. Anal. calcd for C₁₄H₈BrN₅O₂: C 46.95, H 2.25, N 19.55; found C 47.09, H 2.17, N 19.65.

7-氨基-6-氰基-5-苯基吡啶并[2,3-*d*]嘧啶-2,4(1*H*,3*H*)-二酮(**4d**): 产率 90%. m.p. > 300 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.09 (t, *J*=8.0 Hz, 1H, ArH), 7.21 (t, *J*=8.0 Hz, 2H, ArH), 7.41~7.43 (m, 2H, ArH), 7.65 (s, 2H, NH₂), 10.93 (s, 1H, NH), 11.48 (s, 1H, NH); IR (KBr) ν : 3135 (N—H), 1729 (C=O) cm⁻¹. Anal. calcd for C₁₄H₉N₅O₂: C 60.21, H 3.25, N 25.08; found C 60.36,

H 3.42, N 24.85.

3.3 紫外可见(UV-Vis)光谱滴定

分别移取 1 mL 受体 **4a**, **4b**, **4c**, **4d** 的乙腈溶液 (2×10^{-4} mol/L) 于一系列 10 mL 容量瓶中, 分别加入 F^- , AcO^- , Cl^- , Br^- , $H_2PO_4^-$, HSO_4^- 阴离子的四丁基铵盐的乙腈溶液, 用乙腈稀释至刻度. 稀释后, 各种阴离子的浓度为受体浓度的 5 倍, 混合均匀后静置于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱(CH_3CN 作参比).

分别移取 1 mL 受体 **4a**, **4b**, **4c**, **4d** 的乙腈溶液 (2×10^{-4} mol/L) 于一系列 10 mL 容量瓶中, 分别加入不同体积的阴离子 AcO^- 的四丁基铵盐的乙腈溶液, 用乙腈稀释至刻度. 混合均匀后静置, 于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱(CH_3CN 作参比).

利用 Job 法^[27]测受体分子与阴离子的配位比. 以受体 **4a** 为例, 使受体分子与客体分子的总浓度恒定 (4×10^{-5} mol/L), 分别改变受体与客体的摩尔分数, 以未加客体的受体溶液作参比, 于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱.

References

- [1] Gale, P. A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 191.
- [2] Beer, P. D.; Gale, P. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 486.
- [3] Martinez-Manez, R.; Sancenon, F. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419.
- [4] Vázquez, M.; Fabbrizzi, L.; Taglietti, A.; Pedrido, R. M.; González-Noya, A. M.; Bermejo, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1962.
- [5] Cho, E. J.; Moon, J. W.; Ko, S. W.; Lee, J. Y.; Kim, S. K.; Yoon, J.; Nam, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12376.
- [6] Thiagarajan, V.; Ramamurthy, P.; Thirumalai, D.; Ramakrishnan, V. T. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 657.
- [7] Beer, P. D.; Szemes, F.; Balzani, V.; Sala, C. M.; Drew, M. G. B.; Dent, S. W.; Maestri, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11864.
- [8] Sessler, J. L. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 57.
- [9] Ma, W. H.; Xia, W.; Xu, Q.; Han, H. Y.; Song, B.; Sun, L. W.; Liang, C. H. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 917 (in Chinese). (马文辉, 夏威, 徐群, 韩宏彦, 宋波, 孙丽微, 梁春花, 化学学报, **2012**, *70*, 917.)
- [10] Liu, G.; Shao, J. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1070 (in Chinese). (刘阁, 邵杰, 化学学报, **2011**, *69*, 1070.)
- [11] Zhu, Y. L.; Zhang, X. Y.; Zhang, Q.; Dai, X. Q.; Wu, J. B. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 709 (in Chinese). (朱玉莲, 张小燕, 张崎, 戴雪芹, 吴静波, 化学学报, **2011**, *69*, 709.)
- [12] Lu, Q.; Hou, J.; Wang, J.; Xu, B.; Zhang, J.; Yu, X. *Chin. J. Chem.* **2013**, *31*, 641.
- [13] Jiang, X.; Feng, M.; Zhang, D.; Wang, B.; Dong, Z.; Gao, G. *Chin. J. Chem.* **2013**, *31*, 673.
- [14] Zhang, R.; Zhang, Y.; Wang, J.; Ji, L.; Huang, X.; Wu, B. *Chin. J. Chem.* **2013**, *31*, 679.
- [15] Zhang, L.; Wang, L.; Zhang, G.; Yu, J.; Cai, X.; Teng, M.; Wu, Y. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 2823.
- [16] Uahengo, V.; Xiong, B.; Zhou, N.; Cai, P.; Hu, K.; Cheng, G. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 1702.
- [17] Zhang, Y.; Li, Q.; Zhang, Q.; Li, Q.; Cao, C.; Liu, M.; Wei, T. *Chin. J. Chem.* **2011**, *29*, 1529.
- [18] Shi, D. Q.; Wang, H. Y.; Yang, F.; Li, X. Y. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 1713 (in Chinese). (史达清, 王海营, 杨芳, 李小跃, 化学学报, **2007**, *65*, 1713.)
- [19] Shi, D. Q.; Li, Y.; Shi, C. L.; Wang, H. Y. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 645 (in Chinese). (史达清, 李燕, 石春玲, 王海营, 化学学报, **2009**, *67*, 645.)
- [20] Shi, D. Q.; Wang, H. Y.; Li, X. Y.; Yang, F.; Shi, J. W.; Wang, X. S. *Chin. J. Chem.* **2007**, *25*, 973.
- [21] Shi, D. Q.; Li, Y.; Wang, H. Y. *J. Heterocycl. Chem.* **2012**, *49*, 1086.
- [22] Zhang, Y. M.; Xu, W. X.; Li, M. L.; We, T. B. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2005**, *21*, 1815 (in Chinese). (张有明, 徐维霞, 李满林, 魏太保, 无机化学学报, **2005**, *21*, 1815.)
- [23] Valeur, B.; Pouget, J.; Bourson, J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6545.
- [24] Wu, F. Y.; Tan, X. F.; Hu, M. H.; Wang, X. Y. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1451 (in Chinese). (吴芳英, 谭晓芳, 胡美华, 王宇晓, 化学学报, **2004**, *62*, 1451.)
- [25] Zhang, Y. M.; Xu, W. X.; Zhou, Y. Q.; Yao, H.; Wei, T. B. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 79 (in Chinese). (张有明, 徐维霞, 周艳青, 姚虹, 魏太保, 化学学报, **2006**, *64*, 79.)
- [26] Bourson, J.; Pouget, J.; Valeur, B. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4552.
- [27] Job, A. L. *Ann. Chem.* **1928**, *9*, 113.

(Li, L.; Lu, Z.)