

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

BPOB 的绝对不对称合成机理及固体 CD 光谱

宣为民 邹方 陈雷奇 方雪明 连伟* 章慧*

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 以苯乙酮与间苯二甲酸甲酯为原料经由 Claisen 缩合制备了 1,3-二(3-苯基-3-氧代丙烯醇)苯(BPOB). 用元素分析、MS、¹H NMR、UV 吸收光谱、X 射线单晶衍射和固体 CD 光谱等对其进行了表征. 晶体结构数据显示, BPOB 属于 Sohncke 空间群 P2₁2₁2₁, UV 和 ¹H NMR 谱表明, BPOB 在溶液中主要以烯醇式存在, 固体 CD 光谱和重结晶实验证明, BPOB 手性晶体的形成是结晶诱导的绝对不对称合成.

关键词: 1,3-二(3-苯基-3-氧代丙烯醇)苯; 手性对称性破缺; 绝对不对称合成; 手性晶体; 固体 CD 光谱
中图分类号: O641.6

Mechanism of Absolute Asymmetric Synthesis and Solid-State CD Spectroscopy of BPOB

XUAN Wei-Min ZOU Fang CHEN Lei-Qi FANG Xue-Ming LIAN Wei* ZHANG Hui*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: 1,3-bis(3-phenyl-3-oxopropanoyl)benzene (BPOB) was prepared by Claisen condensation of acetophenone and dimethyl isophthalate and characterized by elemental analysis, MS, ¹H NMR, UV absorption spectrum, solid-state circular dichroism (CD) spectra, and X-ray single-crystal diffraction. The X-ray crystallographic data indicated that BPOB crystallized in a Sohncke group P2₁2₁2₁, UV and ¹H NMR showed that the enol tautomer was the most dominant form in solution, and the solid-state CD spectra and repeated recrystallization revealed that the formation of chiral BPOB crystals could be regarded as crystallization-induced asymmetric synthesis.

Key Words: 1,3-Bis(3-phenyl-3-oxopropanoyl)benzene; Chiral symmetry breaking; Absolute asymmetric synthesis; Chiral crystal; Solid-state circular dichroism spectroscopy

在无手性试剂或者催化剂参与条件下, 从非手性原料出发获取手性物质的绝对不对称合成^[1]是一种手性对称性破缺(chiral symmetry breaking, 简称 CSB)方法. 近年来陆续有在非手性条件下实现绝对不对称合成的报道^[2-11], 其中在结晶条件下实现的绝对不对称合成又称为完全自发拆分或结晶诱导的不对称转化^[5-11], 它实际上是一个外消旋体不对称转化过程. 如图 1 所示, 对映异构体在溶液中直接或间接地发生快速外消旋化, 当手性产物开始结晶时, 如果得到的第一颗晶核是其中的一种对映体, 在同手

性聚集、晶体堆砌和某些非共价(氢键、 π - π 或 CH... π 等)相互作用下外消旋体将在母晶核诱导下不对称转化为该种对映体, 从而以大于 50% 的产率获得单一手性的产物. 为了实现上述不对称转化, 一般要求^[9]: (i) 外消旋体可结晶为结构上稳定的外消旋聚集体(conglomerate); (ii) 该手性化合物的对映体在溶液中是动力学活性的(labile), 对映体之间能迅速达到外消旋平衡; (iii) 对映体的外消旋化速度必须快于其结晶速度. 由于绝对不对称合成可以从相对廉价的非手性原料获得高达 100% e.e. (对映体过量百

Received: January 21, 2008; Revised: March 14, 2008; Published on Web: April 9, 2008.

* Corresponding authors. Email: hui Zhang@xmu.edu.cn, lianwei@xmu.edu.cn; Tel: +86592-2183910.

国家自然科学基金(20773098), 福建省自然科学基金(2005Y21020)及厦门大学科技创新工程基金(系列 2, XDKJCX20061027)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

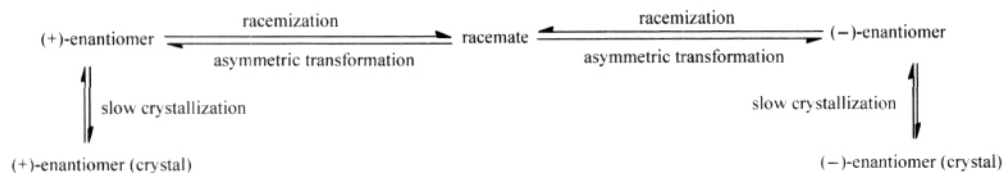


图1 外消旋体结晶诱导的不对称转化

Fig.1 Crystallization-induced asymmetric transformation of racemate

分率)的手性产物,因此在对映纯化合物的不对称合成方面有潜在应用^[2,3,6];而深入研究绝对不对称合成机理,通过控制结晶条件(温度、溶剂、介质、晶种和搅拌方向等)来调控不对称转化的形成^[12]、方向性^[13]和所得手性化合物(或手性晶体)的 e.e.值,对于探讨生物分子手性均一性起源,手性信息固定、传递和利用等皆具有重要科学意义^[1].

BPOB是一种双 β -二酮衍生物,可被广泛应用于磁性多核超分子簇合物^[14]、镧系发光材料^[15]、手性识别^[16]等.其分子结构具有 C_2 对称性,在固态下可通过烯醇单元的不对称排列获得类似于1,1-联二萘类分子被固定的轴手性,从而形成手性晶体^[17].本文以苯乙酮与间苯二甲酸甲酯为原料,经由Claisen缩合制备了1,3-二(3-苯基-3-氧代丙烯醇)苯(BPOB),用元素分析、¹H NMR、UV、MS、固体CD光谱和X射线单晶衍射等对其进行了表征.特别是通过对多次结晶样品的固体CD光谱表征,探讨了在结晶条件下获取BPOB手性晶体的机理,确定BPOB的合成是结晶诱导的绝对不对称合成,为利用固体CD光谱区分自发拆分^[18]和绝对不对称合成以及探讨非手性分子形成手性晶体的机理提供了可借鉴的方法.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Elementar Vario EL III 型元素分析仪、Bruker AV-400 核磁共振波谱仪、SHIMADZU UV2501 PC 紫外可见分光光度计(紫外光谱以溶液法测定,溶剂乙醇,样品浓度 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、JASCO J-810 型圆二色分光偏振仪(KCl 压片法^[19]测固体 CD 光谱,样品浓度: 0.3 mg/40 mg KCl,狭缝 4 nm)、北京泰克 X-4 数字显示显微熔点测定仪.

四氢呋喃、丙酮、苯乙酮为国药集团化学试剂有限公司产品,NaH(60%分散于矿物油)和间苯二甲酸甲酯购于 Alfa Aesar 公司,所用试剂均为分析纯,使用前均未做进一步纯化.

1.2 1,3-二(3-苯基-3-氧代丙烯醇)苯(BPOB)的合成^[20]

BPOB 的合成路线见图 2. 将 6 g NaH (0.15 mol)和 50 mL THF置于两颈瓶中,冰浴下搅拌,滴加溶于 50 mL THF 的 12 g (0.1 mol)苯乙酮,溶液颜色逐渐变为橘黄色,待反应至不再放出氢气,另滴加溶于 50 mL THF 的 10 g (0.05 mol) 间苯二甲酸甲酯,滴毕,冰浴下搅拌 1 h,室温搅拌 2 h,再升温回流 6 h 后冷至室温.用冰水淬灭未反应完全的 NaH,得到大量橘黄色固体.粗产物用少量冷乙醚洗涤至淡黄色,经丙酮重结晶后得淡黄色针状晶体 5.2 g,产率 28%,熔点 177-180 . MS(ESI) m/z (%): 370.1($M^+ - 1, 100$), 369.2($M^- - 1, 100$). $C_{24}H_{18}O_4$ 的元素分析计算值(%): C 77.91, H 4.82; 实测值(%): C 77.82, H 4.90.

1.3 晶体结构测定

从丙酮重结晶的针状晶体中挑选出大小为 0.16 mm \times 0.12 mm \times 0.08 mm 的单晶,在 Rigaku MER CURY CCD 衍射仪上收集数据,采用经石墨单色器单色化的 Mo K_{α} 辐射($\lambda=0.071073 \text{ nm}$),在 293 K 下以 ω 扫描方式收集衍射数据.在 $3.10^\circ < 2\theta < 27.48^\circ$ 范围收集 14726 个数据,其中独立衍射点 4251 个,可观测点 3111 个.原始数据用 CrystalClear 程序包(Rigaku&MSC, 2001)^[21]进行数据还原,经 LP 因子校正和吸收因子校正(Multi-scan).晶体结构用直接法(SHELXS-97)解出,继而用全矩阵最小二乘法(SHELXL-97)^[22]对所有非氢原子进行各向异性修正,

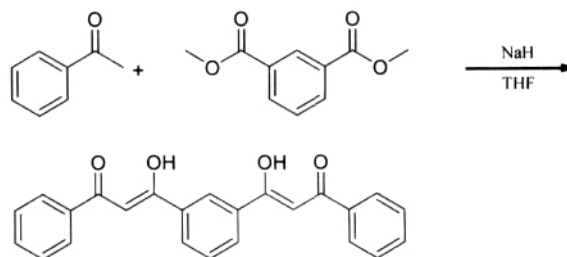


图2 BPOB 的合成路线

Fig.2 Synthesis route of BPOB

所有氢原子坐标均由理论加氢后, 再进行各向同性修正得到. BPOB 的分子式为 $C_{24}H_{18}O_4$, 分子量 370.38, 晶体属于正交晶系, 空间群 $P2_12_12_1$, 晶胞参数: $a=0.5275(2)$ nm, $b=0.1684(8)$ nm, $c=2.0955(10)$ nm, $V=1.8614(15)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.322$ g·cm⁻³, $F(000)=776$, $\mu=0.090$ mm⁻¹. 可观测点精修最终残差因子: $R=0.0713$, $wR=0.2454$, Flack 参数为 $-4.6494(3)$, 不能确定绝对构型.

2 结果与讨论

2.1 核磁共振(NMR)波谱

BPOB 的 ¹H NMR 谱图(CDCl₃)在 δ 15.2 附近出现烯醇质子的特征峰, 表明该化合物在溶液中主要以烯醇式存在, 其它质子的化学位移与文献报道一致^[20]. 主要数据及其归属见表 1.

2.2 X 射线单晶衍射分析

单晶结构分析表明 BPOB 为 Sohncke 空间群之 $P2_12_12_1$ ^[23,24], 从其分子结构图(图 3)可以看出, 三个苯环并不在一个平面上, 两边的烯醇结构单元与中心苯环和两端苯环均成一定的二面角, 其中 C1, C2, C3, C4, C5, C6 构成的苯环平面和 C7, C8, C9, O1, O2, H2B 构成的烯醇平面成 7.52° 夹角, C10, C11, C12, C13, C14, C15 构成的苯环平面和 C7, C8, C9, O1, O2, H2B 构成的烯醇平面成 8.10° 夹角, 尽管平面之间的扭角比较小, 但正是由于两个烯醇单元在中间苯环两旁的扭曲和不对称排列使得单个分子获得了类似 1,1'-联二萘的轴手性. 单个分子在空间上首先通过相邻分子中心苯环与烯醇六元环间的 $\pi-\pi$

表 1 BPOB 的 ¹H NMR(CDCl₃)数据及其归属

Table 1 ¹H NMR data of BPOB and their assignment

δ	Number of proton	Assignment	Structure
15.2	2	1	
8.57	1	2	
8.15-8.17	2	3	
8.01-8.03	4	4	
7.49-7.66	7	5, 6, 7	
6.93	2	8	

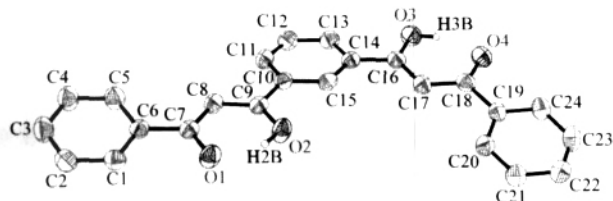


图 3 BPOB 的分子结构图

Fig.3 Molecular structure of BPOB

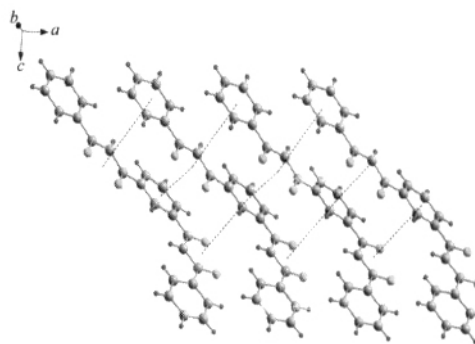


图 4 BPOB 的同手性 $\pi-\pi$ 堆积图(a 轴)

Fig.4 Homochiral $\pi-\pi$ stacking of BPOB along the a direction

作用形成同手性柱状堆积(图 4), 而后相邻的同手性柱通过两端苯环间的 CH- π 作用(图 5)使得手性在整个空间上得到有效的传递, 最终获得了单一手性的晶体.

2.3 固体圆二色光谱和 UV 吸收光谱

CD 光谱作为分析手性化合物立体结构和电子跃迁的重要谱学手段, 同时配合 X 射线单晶衍射或其他结构分析方法, 可以提供手性分子的绝对构型、优势构象以及有关反应机理等方面的信息, 同时还是具有其它谱学方法难以替代的光谱指纹技术^[19,20]. 近年来随着晶体工程和手性高分子材料等领域的迅速发展, 固体 CD 光谱被广泛应用于手性配位聚合物、手性大分子难溶物以及具有动力学活性(lability)且只能以手性晶体形式存在的手性化合物的表征^[8-11], 通过固体 CD 确定大宗产物 e.e 值并以此来区分自发拆分和绝对不对称合成, 探讨非手性分子形成手性晶体的机理, 已经成为研究热点之一^[8,10]. 由于 BPOB 在溶液中是动力学活性的, 因此本文采用固体 CD 对其进行表征, 并初步探讨 BPOB 绝对不对称合成的机理, 同时将固体 CD 光谱与 UV 光

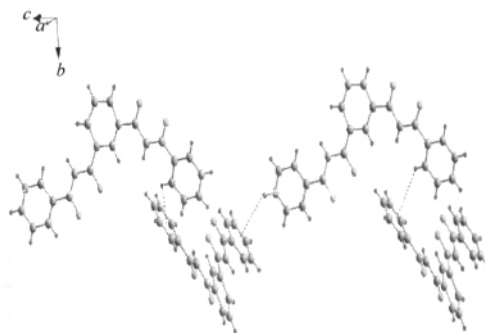


图 5 不同堆积间的 CH- π 作用

Fig.5 CH- π contacts between different stacks

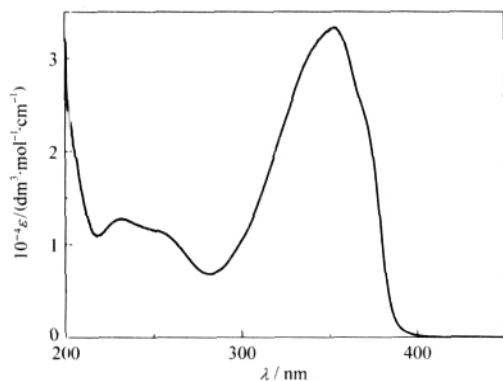


图6 BPOB的UV光谱
Fig.6 UV spectrum of BPOB in ethanol

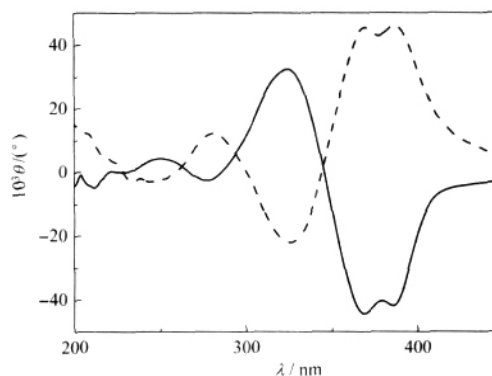


图7 BPOB两种对映体的固体CD谱
Fig.7 Solid-state CD spectra of enantiomers of BPOB

谱结合探讨 BPOB 中电子跃迁与激子裂分的关联.

2.3.1 固体 CD 光谱与 UV 光谱的关联

从紫外吸收光谱 (图6) 可以看出, BPOB在231 nm ($\epsilon=12734 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 260 nm ($\epsilon=10696 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 353 nm ($\epsilon=33298 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和374 nm (肩峰)($\epsilon=20626 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)有四处吸收峰, 低波长的两个弱吸收峰为BPOB二酮式异构体的 π - π 跃迁吸收, 353 nm处的 λ_{max} 和374 nm处的肩峰为烯醇式异构体的羰基与乙烯基共轭体系的 π - π 跃迁吸收, 这是BPOB烯醇式异构体的特征吸收, 因此认为BPOB在溶液中主要以烯醇式存在^[28].

对比 UV 和 CD 光谱(图 6 和图 7)可以发现, 固体 CD 光谱在 345 nm 处出现了很强的激子裂分, 这与 BPOB 烯醇式异构体在 $\lambda_{\text{max}}=353 \text{ nm}$ 处的吸收基本对应, 是由不对称手性环境中处于 2 次轴上相邻的两个烯醇六元环耦合产生的. 在较短波长 262 nm 附近出现的两个符号相反的 CD 谱峰, 则对应 BPOB 二酮式异构体的吸收, 是由相邻的两个芳香酮跃迁激子相互耦合产生的激子裂分. 最后需要指出的是, UV 光谱中 374 nm 附近出现的不易分辨的肩峰在固体 CD 光谱 385 nm 处却呈现很强的 Cotton 效应, 彰显了 CD 光谱的特征指纹检测功能.

2.3.2 绝对不对称合成机理初探

为了探讨 BPOB 绝对不对称合成机理, 本文共合成了五批次的 BPOB, 控制结晶速度得到淡黄色粉末, 按照 0.3 mg/40 mg KCl 的浓度进行固体 CD 测定, 结果显示五次得到的产物在长波方向(385 nm) 都出现正 Cotton 效应且强度相当, 记为 (+)₃₈₅^{CD}-BPOB. 接着挑选了其中一次合成的产物, 从中取出 10 份样品进行重结晶, 同样控制结晶速度得到淡黄色粉末后, 按照上述方法进行了固体 CD 表征, 获得

了10份CD信号强度相当的谱图, 幸运的是, 尽管其中九份产品为(+)₃₈₅^{CD}-BPOB, 但有一份产品为(-)₃₈₅^{CD}-BPOB. 当再次对该(-)₃₈₅^{CD}-BPOB进行重结晶后, 所测CD谱图却显示重新获得了(+)₃₈₅^{CD}-BPOB(图8). 最后从同一批结晶样品中称取5份0.3 mg粉末产品, 对其进行固体CD的表征并和0.3 mg单晶样品的CD谱图进行比较, 结果表明5份粉末样品的CD和单晶样品的CD特征峰位置一致, CD信号强度变化较小(表2).

根据上述结果可认为 BPOB 手性晶体的获取是通过结晶诱导的不对称合成实现的(图9). 首先, 通过控制结晶速度使 BPOB 以粉末析出, 固体 CD 表明无论是同一份结晶还是不同批次结晶样品(相同浓度), 其 Cotton 效应强度的变化不大; 其次, 粉末样品与相同量的单晶样品对比, Cotton 效应强度变化也不大, 可以认为大宗固体粉末和单晶一样, 呈现某一种对映体过量, 因此其转化过程是绝对不对称合成而不是自发拆分. 再者, 尽管合成所得的大部分样品都是(+)₃₈₅^{CD}-BPOB, 但通过多次重结晶仍然获

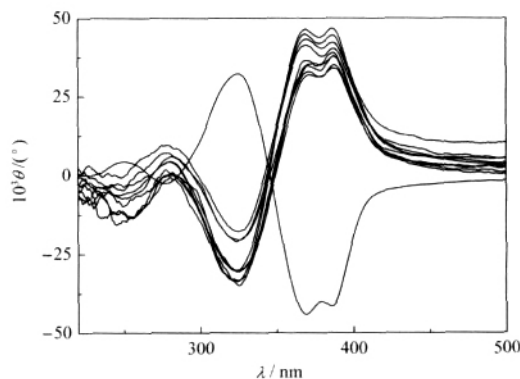


图8 10份BPOB重结晶样品的固体CD谱
Fig.8 Solid-state CD spectra of BPOB from 10 different recrystallizations of one batch

表 2 多份合成和重结晶 BPOB 样品的固体 CD 表征

Table 2 Characterization of solid-state CD of BPOB from several syntheses and recrystallizations

CD signal at 385 nm	5 different syntheses	10 recrystallizations from one batch (powder)		5 samples from one	single crystals from one
	(powder)	1- 9 runs	10th run	recrystallization	recrystallization
Sign (385 nm)	(+) ₃₈₅ ^{CD} -BPOB	(+) ₃₈₅ ^{CD} -BPOB	(-) ₃₈₅ ^{CD} -BPOB	(+) ₃₈₅ ^{CD} -BPOB	(+) ₃₈₅ ^{CD} -BPOB
Intensity (mdeg)	38- 50	35- 45	- 41	37- 46	44

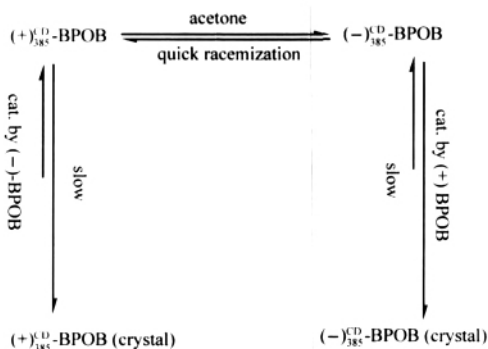


图 9 BPOB 的结晶诱导的不对称转化

Fig.9 Crystallization-induced asymmetric transformation of BPOB

得了(-)₃₈₅^{CD}-BPOB, 而再次对(-)₃₈₅^{CD}-BPOB 进行重结晶又获得(+)₃₈₅^{CD}-BPOB, (+)₃₈₅^{CD}-BPOB 与(-)₃₈₅^{CD}-BPOB 之间的相互转化过程充分说明, BPOB 手性的获取是结晶控制的, 即它的手性只决定于溶液中第一颗析出的晶核。

经实验证实 BPOB 的绝对不对称合成机理后, 本文曾尝试通过改变结晶温度、溶剂以及结晶速度来调控对映异构体之间的转变方向, 经过多次实验只有一次获得了(-)₃₈₅^{CD}-BPOB, 其余均为(+)₃₈₅^{CD}-BPOB. 这并不能说明结晶方向被控制了, 相反由于实验室可能存在的手性微环境和手性污染, 使得总是倾向获得一种对映体. 这也证明了“当不引入某个纯对映体的晶种进行手性诱导时, 反应产物手性构型是随机分布的, 或者与操作者和某种环境因素有关”这一外消旋体不对称转化的特征. 对定向形成对映体之一进行调控的探讨仍在进行中。

3 结论

通过 Claisen 缩合制备了具有 C₂ 对称性的手性化合物 BPOB, 采用元素分析和各种谱学方法特别是 X 射线单晶衍射和固体 CD 光谱对其进行了表征, 研究结果表明:

(1) 产物的质谱、元素分析、核磁共振波谱、紫外吸收光谱、X 射线单晶衍射和固体 CD 光谱均与预

期结构一致, 说明合成获得了较高纯度的目标产物. 在核磁共振波谱和紫外吸收光谱中, BPOB 分别在 δ 15.2 (¹H NMR) 和 353 nm (UV) 出现了烯醇质子和烯醇共轭体系的特征吸收峰, 表明 BPOB 在溶液中主要以烯醇异构体形式存在。

(2) BPOB 的手性源自其中心苯环两边不对称排列的烯醇单元, 通过在固体中分子间的 π - π 堆积和 CH- π 作用使得手性固定并在整个空间上进行传递, 最终获得了手性晶体. 固体 CD 光谱进一步确证了 BPOB 晶体是手性的, 但由于晶体解析得到的 Flack 参数(-4.6494)过大, 手性晶体的绝对构型不能确定, 只能通过固体 CD 光谱得到其相对构型。

(3) 对多次合成以及多次重结晶获得的粉末和单晶样品以相同浓度进行固体 CD 表征, 不论是不同的合成批次还是同一合成批次中不同重结晶批次和同一重结晶批次的样品, 其 CD 谱图在 385 nm 处 Cotton 效应的强度均变化不大, 而来自同一重结晶批次的样品 385 nm 处, Cotton 效应的符号均保持一致. 更为有趣的是通过重结晶实现了(+)₃₈₅^{CD}-BPOB 与(-)₃₈₅^{CD}-BPOB 之间的相互转化, 这些都有力地证明了手性 BPOB 的获取是通过结晶诱导的绝对不对称合成实现的。

References

- 1 Ben, L. F.; Richard, A. D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38(23): 3418
- 2 Kawasaki, T.; Suzuki, K.; Shimizu, M.; Ishikawa, K.; Soai, K. *Chirality*, 2006, 18(7): 479
- 3 Sakamoto, M.; Kobaru, S.; Mino, T.; Fujita, T. *Chem. Commun.*, 2004, (8): 1002
- 4 Clayden, J.; Pink, J. H. *Tetrahedron Lett.*, 1997, 38(14): 2561
- 5 Kostyanovsky, R. G.; Kostyanovsky, V. R.; Kadorkina, K. G.; Lyssenko, K. A. *Mendeleev. Commun.*, 2001, (1): 1
- 6 Tissot, O.; Gouygou, M.; Dall'emer, F.; Daran, J. C.; Balavoine, G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40(6): 1076
- 7 Koshima, H.; Ding, K. L.; Chisaka, Y.; Matsuura, T. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118(48): 12059
- 8 Anders, L.; Marcus, V.; Mikael, H. *Chem. Eur. J.*, 2005, 11(6):

- 1757
- 9 Ezuhara, T.; Endo, K.; Aoyama, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121 (14): 3279
- 10 Zhang, H.; Wang, X. Y.; Chen, L. Q.; Fang, X. M.; Gao, J. X.; Xue, Z. G. *Acta Phys. -Chim. Sn.*, 2006, 22(5): 609 [章 慧, 王宪营, 陈雷奇, 方雪明, 高景星, 徐志固. *物理化学学报*, 2006, 22(5): 609]
- 11 Yu, Y.; Lin, L. R.; Yang, K. B.; Zhang, H.; Huang, R. B.; Zheng, L. S. *Chin. J. Org. Chem.*, 2006, 26(7): 933 [俞 芸, 林丽榕, 杨开冰, 章 慧, 黄荣彬, 郑兰荪. *有机化学*, 2006, 26(7): 933]
- 12 Wu, S. T.; Wu, Y. R.; Kang, Q. Q.; Zhang, H.; Long, L. S.; Zheng, Z. P.; Huang, R. B.; Zheng, L. S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46 (17): 8475
- 13 Kondepudi, D. K.; Kaufman, R. J.; Singh, N. *Science*, 1990, 250: 975
- 14 Aromf, G.; Berzal, P. C.; Gamez, P.; Roubeau, O.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Driessen, W. L.; Reedijk, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40(18): 3444
- 15 Magennis, S.; Craig, J.; Gardner, A.; Fucassi, F.; Cragg, P. J.; Roberston, N.; Parsons, S.; Pikranmenou, Z. *Polyhedron*, 2003, 22 (5): 745
- 16 Tsukube, H.; Shinoda, S. *Chem. Rev.*, 2002, 102(6): 1897
- 17 Kondepudi, D. K.; Asakura, K. *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34(12): 946
- 18 Liuísa, P. G.; David, B. A. *Chem. Soc. Rev.*, 2002, 31(6): 342
- 19 Zhang, H.; Chen, Y. C.; Wang, F.; Qiu, X. M.; Li, L.; Chen, J. G. *Acta Phys. -Chim. Sn.*, 2006, 22(6): 666 [章 慧, 陈渊川, 王芳, 邱小明, 李 丽, 陈坚固. *物理化学学报*, 2006, 22(6): 666]
- 20 Andrew, P. B.; Steven, W. M.; Peter, B. G.; David, J. L.; Neil, S.; Simon, P.; Rene, M. W.; Luisa D. C.; Zoe, P. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(30): 9413
- 21 Rigaku, Crystalclear, Version 13. Tokyo, Japan: Rigaku Corporation, 2001
- 22 Sheldrick, G. M. SHELXS-97, Program for X-ray crystal structure solution and refinement. Germany: University of Göttingen, 1997
- 23 Flack, H. D. *Helv. Chim. Acta*, 2003, 86(4): 905
- 24 Müller, U. *Inorganic structural chemistry*. 2nd ed. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd., 2007: 83
- 25 Wang, F.; Zhang, H.; Li, L.; Hao, H. Q.; Wang, X. Y.; Chen, J. G. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, 17(14): 2059
- 26 Gastone, G.; Valerio, B.; Valeria, F. *Acta Crystallogr. B*, 1993, 49 (3): 564