

• 研究论文 •

## *N*-乙氧羰基-*N'*-取代芳基硫脲晶体中的弱相互作用及超分子结构研究

林 奇 魏太保 姚 虹 张有明\*

(西北师范大学化学化工学院 甘肃省高分子材料重点实验室 兰州 730070)

**摘要** 合成了3种*N*-乙氧羰基-*N'*-取代芳基硫脲并确定了其晶体结构, 晶体结构表明, 在这些化合物中存在分子内及分子间的氢键, 分子间的氢键将化合物**1**和**2**组装成了一维链状的超分子结构, 由于空间因素, 化合物**3**没有形成类似于**1, 2**中的氢键组装成的链状超分子结构, 而是形成了氢键链接的二聚体. 同时在化合物**1, 3**中还存在分子间的芳环间的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用. 在化合物**1**的晶体中, 这种 $\pi$ - $\pi$ 相互作用使相邻的超分子链之间相互关联. 化合物**3**的晶体中, 相邻的二聚体间又通过 $\pi$ - $\pi$ 相互作用连接成了无限延伸的一维链状结构.

**关键词** 硫脲; 氢键;  $\pi$ - $\pi$ 相互作用; 超分子

## Studies on the Weak Interaction and Supramolecular Structure in the Crystal of *N*-Ethoxycarbonyl-*N'*-Arylthiourea

LIN, Qi WEI, Tai-Bao YAO, Hong ZHANG, You-Ming\*

(Gansu Key Laboratory of Polymer Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

**Abstract** Three *N*-ethoxycarbonyl-*N'*-arylthioureas were synthesized and their structures were determined by X-ray diffraction. In the crystal of these compounds, there are inter- and intramolecular hydrogen bonds, and the intermolecular hydrogen bonds assembled the compounds **1** and **2** into 1D catenulate supramolecular structure. The  $\pi$ - $\pi$  interaction among the catenulate supermolecules connected the adjacent catenulate supermolecules together. While in the crystal of **3**, the intermolecular hydrogen bonds assembled **3** into dimers. The adjacent dimers are assembled to 1D catenulate supramolecular structure by the intermolecular  $\pi$ - $\pi$  interaction among aryl-ring.

**Keywords** thiourea; hydrogen bond;  $\pi$ - $\pi$  interaction; supramolecular

硫脲类化合物因其广泛的生物活性和特殊的配位能力而在医学、农学、化学化工等许多领域有着重要的应用价值. 例如, 在农药方面, 它被用做除草剂<sup>[1]</sup>、杀虫剂<sup>[2]</sup>、杀菌剂<sup>[2]</sup>和植物生长调节剂<sup>[3]</sup>; 在医药方面, 它被用作治疗糖尿病<sup>[4]</sup>、关节炎<sup>[5]</sup>、肿瘤<sup>[6]</sup>和前列腺疾病<sup>[7]</sup>的药物; 另外, 它还是许多药物和有机化合物的重要中间体<sup>[8]</sup>; 在工业方面, 由于其对过渡金属有很强的络合能力<sup>[9,10]</sup>, 它被广泛地用于贵金属的开采; 近年来, 随着超

分子化学的迅猛发展, 硫脲类化合物因其在超分子阴离子识别<sup>[11]</sup>、超分子自组装材料<sup>[12]</sup>等领域的重要应用价值而成为人们研究的热点. 由于酰基硫脲类化合物中同时存在亚氨基这种氢键供体和羰基及硫羰基这些氢键受体, 此类化合物很容易与一些含有较强电负性基团的化合物或含有质子供体的物质形成分子间的氢键, 从而对这些物质产生识别作用<sup>[11]</sup>. 关于酰基硫脲分子中的氢键的研究已有许多文献报道<sup>[13,14]</sup>, 但是关于此类化合物自组装

\* E-mail: zhangnwnu@126.com

Received March 14, 2006; revised July 24, 2006; accepted September 26, 2006.

国家自然科学基金(No. 20371040)、教育部科学技术研究重点项目(No. 205161)、甘肃省自然科学基金(Nos. 3YS051-A25-010, 3ZS061-A25-027)、甘肃省科技攻关项目(No. 2GS042-A43-013-02)资助项目.

成超分子结构的研究目前报道很少. 我们在研究硫脲类化合物的生物活性和离子识别性能的同时<sup>[3,15~17]</sup>, 对其晶体结构及其分子间的弱相互作用进行了研究. 本文中, 我们合成了 3 种乙氧羰基硫脲衍生物并测定了其单晶结构, 晶体结构表明, 这些化合物中存在分子内及分子间的氢键, 分子间的氢键将化合物 **1** 和 **2** 组装成了一维链状的超分子结构, 由于空间因素, 化合物 **3** 没有形成类似于 **1**, **2** 中的氢键组装成的链状超分子结构, 而是形成了氢键链接的二聚体. 同时在化合物 **1**, **3** 中还存在分子间的芳环间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用. 在化合物 **1** 的晶体中, 这种  $\pi$ - $\pi$  相互作用使相邻的超分子链之间相互关联. 化合物 **3** 的晶体中, 相邻的二聚体间又通过  $\pi$ - $\pi$  相互作用连接成了无限延伸的一维链状结构.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

试剂均为分析纯. 熔点用毛细管法测定, 温度计未校正. 红外用 Nexus 670SX 型傅立叶红外光谱仪(KBr 压片); 核磁共振使用 Avance 500 型核磁共振仪(TMS 作内标), 溶剂为 DMSO-*d*<sub>6</sub>. 晶体结构测定采用 NONIUS CAD4 X 射线衍射仪.

### 1.2 实验步骤

化合物 **1**~**3** 的合成已经报道<sup>[16]</sup>. 将化合物 **1**~**3** 分别溶于乙酸乙酯中于室温下缓慢挥发, 数日后得到单晶. 化合物分子的晶体结构见图 1~3.

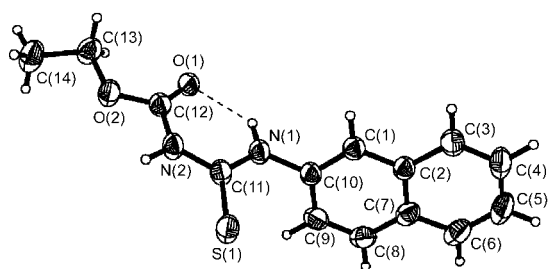


图 1 *N*-乙氧羰基-*N'*-2-萘基硫脲(**1**)的晶体结构

Figure 1 The crystal structure of *N*-ethoxycarbonyl-*N'*-2-naphthylthiourea (**1**)

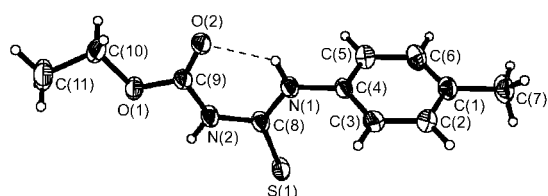


图 2 *N*-乙氧羰基-*N'*-4-甲基苯基硫脲(**2**)的晶体结构

Figure 2 The crystal structure of *N*-ethoxycarbonyl-*N'*-4-methylphenylthiourea (**2**)

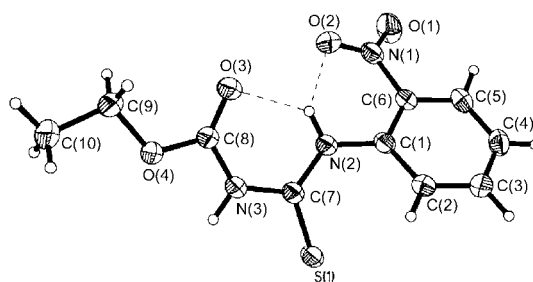


图 3 *N*-乙氧羰基-*N'*-2-硝基苯基硫脲(**3**)的晶体结构

Figure 3 The crystal structure of *N*-ethoxycarbonyl-*N'*-2-nitrophenylthiourea (**3**)

### 1.3 晶体结构测定

以 **1** 为例, 取 0.20 mm × 0.30 mm × 0.40 mm 的无色透明块状单晶置于 NONIUS CAD4 衍射仪上. 用经石墨单色器单色化的 Mo K $\alpha$  ( $\lambda$  = 0.071073 nm) 射线为辐射光源, 在 293(2) K 温度下, 以  $\omega$ - $2\theta$  扫描方式在  $10.56^\circ < \theta < 25.00^\circ$  范围内, 共收集独立衍射点 2477 个 ( $R_{\text{int}} = 0.0379$ ), 其中有 1849 个  $I \geq 2\sigma(I)$  的可观察点. 全部强度数据用经验法校正, 晶体结构由直接法(SHELXS-97)解出, 根据 E 图确定大部分非氢原子的位置, 剩余非氢原子坐标由数轮差值 Fourier 合成陆续确定. 对全部非氢原子坐标及各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正. 全部计算用 SHELXL-97 程序完成. 其它晶体的结构数据见表 1, 部分键长键角数据见表 2, 氢键数据见表 3.

## 2 结果与讨论

### 2.1 *N*-乙氧羰基-*N'*-2-萘基硫脲(**1**)中的弱相互作用和超分子结构

如图 1 所示, 化合物 **1** 中, 羰基上的氧与萘氨基上的氢形成了一个分子内氢键 N(1)—H $\cdots$ O(1), 该氢键与 C(11), N(2) 和 C(12) 一起形成了一个稳定的六元环. 该六元环的原子基本在同一平面上, 原子偏离平面的平均值为 0.00279 nm, 该平面与萘环平面的二面角为  $106.8^\circ$ . 另外, 晶体中, C(12)—N(2)—C(11)—S(1) 的扭转角为  $-176.7(2)^\circ$ , 这说明在晶体中, 这一分子片段根据 N(2)—C(11) 键采取反式构型, 这种构型帮助了两个分子间氢键 N(2)—H $\cdots$ S' 和 S $\cdots$ H—N(2') (Symmetry code:  $-x, -y+2, -z+1$ ) 的形成(图 4), 而且这两个氢键是中心反演对称的. 另一方面, 同一分子中萘氨基上的 N(1)—H 与另一分子的羰基上的氧形成了中心反演对称的两个分子间的氢键 N(1)—H $\cdots$ O' 和 O $\cdots$ H—N(1') (Symmetry code:  $-x-1, -y+1, -z+1$ ), 这样, 这两种氢键将该化合物的分子连接成了沿 *b* 轴无限延伸的一维链状的超分子结构(图 4). 另外, 从图 4 中可以看到萘环沿 *a* 轴方

表 1 1~3 的晶体结构参数  
Table 1 Crystal data and structure refinement for 1~3

Compd.	1	2	3
Formula	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S
Formula weight	274.33	238.30	269.28
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Crystal colour	Colorless	Colorless	Yellow
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	6.0620(10)	5.9020(10)	7.542(2)
<i>b</i> /Å	9.753(2)	9.762(2)	7.828(2)
<i>c</i> /Å	12.067(2)	11.301(2)	11.834(2)
$\alpha$ (°)	97.28(3)	101.84(3)	99.56(3)
$\beta$ (°)	93.68(3)	98.20(3)	98.55(3)
$\gamma$ (°)	98.56(3)	98.08(3)	114.69(3)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	697.3(2)	621.0(2)	607.2(2)
<i>D</i> <sub>calcd</sub> /(g•cm <sup>-3</sup> )	1.307	1.274	1.473
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.231	0.248	0.278
Total no. of reflns	2477	1202	1556
No. of unique data	1849	1035	1290
No. of params	173	146	164
<i>R</i>	0.0322	0.0289	0.0250
<i>R</i> <sub>w</sub>	0.0788	0.0634	0.0557
Goodness of fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.152	1.120	1.165
Largest peak/hole in final diff map (e <sup>-</sup> •Å <sup>-3</sup> )	0.094, -0.111	0.055, -0.049	0.058, -0.063

表 2 化合物 1~3 的部分键长(nm)和键角(°)  
Table 2 Selected bond length (nm) and angle (°) for 1~3

Bond length/nm					
1		2		3	
S(1)—C(11)	0.1671(3)	S(1)—C(8)	0.1667(3)	S(1)—C(7)	0.1669(2)
O(1)—C(12)	0.1204(3)	O(2)—C(9)	0.1209(4)	O(3)—C(8)	0.1197(3)
O(2)—C(12)	0.1322(3)	O(1)—C(9)	0.1319(4)	O(1)—N(1)	0.1222(4)
O(2)—C(13)	0.1453(4)	O(1)—C(10)	0.1440(3)	O(2)—N(1)	0.1214(4)
N(1)—C(11)	0.1328(3)	N(1)—C(8)	0.1326(4)	N(1)—C(6)	0.1465(4)
N(2)—C(11)	0.1379(4)	N(2)—C(8)	0.1371(4)	N(2)—C(7)	0.1340(3)
N(2)—C(12)	0.1363(3)	N(2)—C(9)	0.1376(4)	N(3)—C(7)	0.1370(3)
N(1)—C(10)	0.1435(3)	N(1)—C(4)	0.1431(3)	N(3)—C(8)	0.1376(4)
Selected bond angle and torsion angle/(°)					
1		2		3	
N(1)—C(11)—S(1)	124.2(2)	N(1)—C(8)—S(1)	124.4(2)	N(3)—C(7)—S(1)	117.07(17)
N(2)—C(11)—S(1)	119.09(2)	N(2)—C(8)—S(1)	118.64(2)	N(2)—C(7)—S(1)	127.14(18)
N(1)—C(11)—N(2)	116.7(2)	N(1)—C(8)—N(2)	117.0(2)	N(2)—C(7)—N(3)	115.8(2)
O(2)—C(12)—N(2)	108.6(2)	O(2)—C(9)—N(2)	108.7(2)	O(3)—C(8)—N(3)	126.4(2)
O(1)—C(12)—O(2)	126.2(2)	O(1)—C(9)—O(2)	125.5(3)	O(3)—C(8)—O(4)	125.7(2)
O(1)—C(12)—N(2)	125.2(2)	O(1)—C(9)—N(2)	125.8(2)	O(4)—C(8)—N(3)	107.9(2)

续表

C(12)—O(2)—C(13)	117.4(2)	C(10)—O(1)—C(9)	117.4(2)	O(2)—C(12)—N(2)	108.6(2)
C(12)—N(2)—C(11)	128.5(2)	C(8)—N(2)—C(9)	128.1(2)	C(9)—O(4)—C(8)	117.1(2)
C(10)—N(1)—C(11)—S(1)	2.0(4)	C(9)—N(2)—C(8)—S(1)	176.6(3)	C(8)—N(3)—C(7)—S(1)	178.6(2)
C(12)—N(2)—C(11)—N(1)	4.5(4)	C(9)—N(2)—C(8)—N(1)	-2.7(5)	C(1)—N(2)—C(7)—S(1)	-6.3(4)
C(11)—N(2)—C(12)—O(1)	0.0(5)	C(8)—N(2)—C(9)—O(9)	-179.3(3)	C(1)—C(6)—N(1)—O(2)	16.7(3)
C(13)—O(2)—C(12)—O(1)	-2.7(4)	C(10)—O(1)—C(9)—O(2)	4.5(5)	N(2)—C(1)—C(6)—N(2)	3.0(3)

表 3 化合物 1~3 的氢键数据  
Table 3 Data of hydrogen bond for 1~3

D—H...A	$d(\text{D—H})/\text{nm}$	$d(\text{H...A})/\text{nm}$	$\angle\text{DHA}/(^{\circ})$	$d(\text{D...A})/\text{nm}$	Symmetry code
N(1)—H...O(1)	0.0900	0.2000	133.09	0.2697	
1 N(2)—H...S'	0.0900	0.2455	163.65	0.3329	$-x, -y+2, -z+1$
N(1)—H...O(1')	0.0900	0.2576	129.71	0.3226	$-x-1, -y+1, -z+1$
N(1)—H(1)...O(2')	0.0900	0.2515	133.30	0.3192	$-x+1, -y+2, -z+1$
2 N(2)—H(2)...S(1')	0.0900	0.2443	167.23	0.3332	$-x, -y+1, -z+1$
N(1)—H(1)...O(2)	0.0900	0.2007	135.00	0.2705	
N(2)—H...O(2)	0.0900	0.2153	114.81	0.2659	
3 N(2)—H...O(3)	0.0900	0.1985	134.66	0.2694	
N(3)—H...S(1')	0.0900	0.2494	159.89	0.3353	$-x, -y, -z$

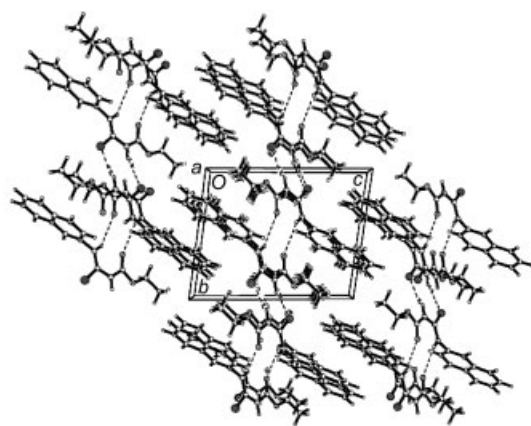


图 4 化合物 1 形成的一维链状超分子晶体结构

Figure 4 Compound 1 forming a 1D catenulate supermolecular structure

向平行面对面堆积, 相邻平行萘环间的距离是 0.6062 nm, 这说明在这个方向上萘环间不存在  $\pi$ - $\pi$  作用<sup>[18]</sup>. 但是如图 5 所示, 在晶体中, 该化合物中的萘环在  $b$  轴方向上是错位平行堆积的, 而且相邻两个萘环是头对头重叠的, 重叠部位为萘环上没连取代基的苯环部分[C(2)—C(3)—C(4)—C(5)—C(6)—C(7)], 这两个苯环间的面心距(X1A-X1B)为 0.3813 nm, 同时, 一分子中萘环上没连取代基的苯环部位与另一分子中萘环上连取代基的苯环部位的中心的距离(X1A-X1C)为 0.4177 nm, 这说明在  $b$  轴方向上, 该化合物中的萘环存在  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 这种  $\pi$ - $\pi$  作用使得氢键连成的超分子链状结构在  $c$  轴方向上有了相互关联作用.

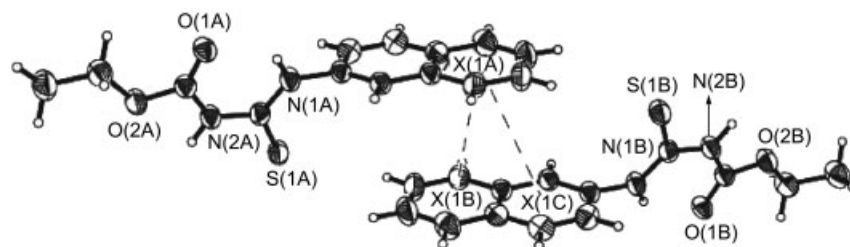


图 5 化合物 1 中的  $\pi$ - $\pi$  相互作用

Figure 5 The intermolecular  $\pi$ - $\pi$  interaction in the compound 1

## 2.2 *N*-乙氧羰基-*N'*-4-甲基苯基硫脲(2)中的弱相互作用和超分子结构

如图 2 所示, 化合物 **2** 中, 酰胺基羰基上的氧与苯基氨基上的氢形成了一个分子内氢键  $N(1)-H\cdots O(2)$ , 该氢键与  $C(9)$ ,  $N(2)$ ,  $C(8)$  和  $N(1)$  一起形成了一个稳定的六元环. 该六元环的原子基本在同一平面上, 原子偏离平面的平均值为  $0.00127\text{ nm}$ , 该平面与苯环平面的二面角为  $101.2^\circ$ ; 晶体中,  $C(9)-N(2)-C(8)-S(1)$  的扭转角为  $176.6(3)^\circ$ , 这说明在晶体中, 这一分子片断根据  $N(2)-C(8)$  键采取反式构型, 这种构型帮助了两个中心反演对称的分子间氢键  $N(2)-H\cdots S'$  和  $S\cdots H'-N(2')$  (Symmetry code:  $-x, -y+1, -z+1$ ) 的形成(图 6). 另一方面, 同一分子中苯胺基上的  $N(1)-H$  与另一分子的羰基上的氧形成了中心反演对称的两个分子间的氢键  $N(1)-H\cdots O'$  和  $O\cdots H'-N(1')$  (Symmetry code:  $-x+1, -y+2, -z+1$ ), 这样, 这两种氢键将该化合物的分子连接成了沿  $b$  轴无限延伸的一维链状的超分子结构(图 6). 从晶胞堆积图(图 6)可见, 该化合物中的苯环沿  $a$  轴方向平行堆积, 此方向上相邻两苯环的中心的距离为  $0.5902\text{ nm}$ , 在  $c$  轴

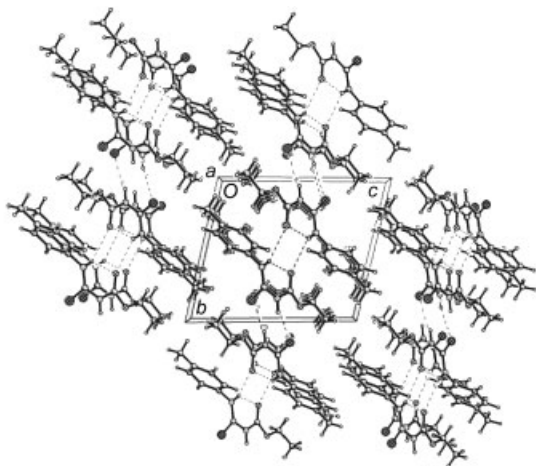


图 6 化合物 **2** 形成的一维链状超分子晶体结构

Figure 6 Compound **2** forming a 1D catenulate supermolecular structure

方向上, 相邻苯环间为错位平行堆积, 相邻两苯环中心的距离为  $0.4997\text{ nm}$ , 说明此方向不存在  $\pi-\pi$  相互作用.

## 2.3 *N*-乙氧羰基-*N'*-2-硝基苯基硫脲(3)的超分子结构

如图 3 所示, 在 **3** 中, 酰胺基羰基上的氧与苯基氨基上的氢形成了一个分子内氢键  $N(2)-H\cdots O(3)$ , 该氢键与  $C(7)$ ,  $N(3)$ ,  $C(8)$  一起形成了一个稳定的六元环, 该六元环的六个原子基本在同一平面上, 原子偏离平面的平均值为  $0.00225\text{ nm}$ , 该平面与苯环平面的二面角为  $134.6^\circ$ ; 同时, 硝基上的氧也与这个氢形成了一个分子内氢键  $N(2)-H\cdots O(2)$ , 该氢键与  $C(1)$ ,  $C(6)$  和  $N(1)$  一起形成了一个稳定的六元环, 这两个六元环与苯环并到一起形成了一种并三环的结构. 另外, 如图 7 所示, 晶体中, 一分子中苯胺基上的  $N(3)-H$  与另一分子中的硫形成了中心反演对称的两个分子间的氢键  $N(3)-H\cdots S'$  和  $S\cdots H'-N(3')$  (Symmetry code:  $-x, -y, -z$ ), 这两个氢键将该化合物的分子连成了一对中心反演对称的二聚体, 由于空间因素, 该化合物没有形成类似化合物 **1**, **2** 的超分子链装结构. 但是, 该二聚体中的苯环与相邻的二聚体中的苯环间存在较强的  $\pi-\pi$  相互作用(图 7): 在 **3** 的晶体中, 苯环是错位平行堆积的, 相邻两平行苯环中心的距离为  $0.3629\text{ nm}$ , 这说明晶体中, 在  $b$  轴方向上, 化合物以较强的  $\pi-\pi$  作用相互堆积<sup>[18]</sup>, 这样, 氢键和  $\pi$  堆积作用将 **3** 组装成了如图 7 所示的一维链状的超分子结构.

## 2.4 波谱数据分析

在这 3 个硫脲化合物中, 由于存在分子内氢键, 在它们的  $^1\text{H NMR}$  谱中, 参与形成分子内氢键的  $N-H$  上的质子强烈地偏向低场, 如在化合物 **1** 中, 萘胺基氨基上的质子由于形成了上述的分子内氢键, 它的化学位移偏移到  $\delta 11.68$ ; 而酰胺基上的质子的化学位移在  $\delta 8.44$ , 这与一般的酰胺基上的质子的出峰位置基本没有偏移, 说明在  $\text{DMSO}$  稀溶液中, 此类化合物不存在明显的分子间氢键. 同理, 在化合物 **2** 中, 苯胺基氨基上的质子的化学位移在  $\delta 11.38$ , 酰胺基上的质子的化学位移在  $\delta 8.44$ . 在化合物 **3** 中, 苯胺基氨基上的质子的化学位移

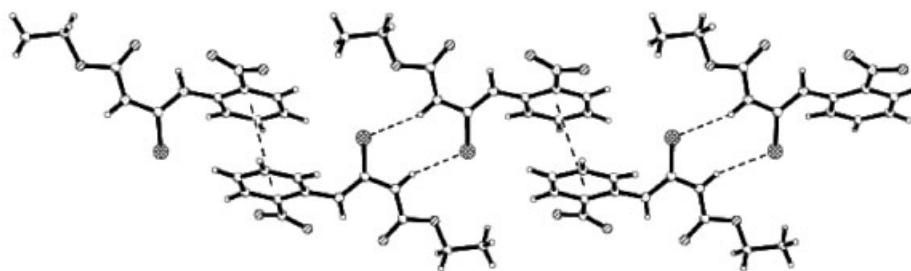


图 7 化合物 **3** 中的氢键和  $\pi-\pi$  相互作用

Figure 7 The hydrogen bonds and  $\pi-\pi$  interaction in the compound **3**

在  $\delta$  12.52, 酰氨基上的质子的化学位移在  $\delta$  8.52. 同样, 由于分子内及分子间氢键的作用, 该系列化合物的 IR 谱中的 N—H 伸缩振动峰都明显偏向低波数, 化合物 **1** 中, 在 3416, 3161  $\text{cm}^{-1}$  处有两个 N—H 伸缩振动峰; **2** 中的 N—H 伸缩振动峰在 3421, 3241  $\text{cm}^{-1}$  处; **3** 中的 N—H 伸缩振动峰在 3411, 3141  $\text{cm}^{-1}$  处.

### 3 结论

从这三种 *N*-乙氧羰基-*N'*-取代芳基硫脲的晶体结构可以看出, 此类酰基硫脲中的硫脲单元是很好的氢键供体, 在一定条件下, 它既可以形成分子内的氢键, 也可以形成分子间的氢键. 通过分子间的氢键, 这些硫脲化合物可以组装成链状的超分子结构或二聚体. 另外, 在一定条件下, 此类硫脲中的芳环间存在  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 这种  $\pi$ - $\pi$  作用有助于此类化合物组装成超分子结构.

### References

- Xue, S.-J.; Duan, L.-P.; Ke, S.-Y.; Zhu, J.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, 24(6), 686 (in Chinese). (薛思佳, 段李平, 柯少勇, 朱剑明, 有机化学, **2004**, 24(6), 686.)
- Madan, V. K.; Taneja, A. D.; Kudesia, V. P. *J. Indian Chem. Soc.* **1991**, 68, 162.
- Wei, T.-B.; Cheng, J.-C.; Wang, X.-C. *Chem. J. Chin. Univ.* **1992**, 13(9), 1217 (in Chinese). (魏太保, 陈继畴, 王秀春, 高等学校化学学报, **1992**, 13(9), 1217.)
- Soda, T.; Ikeda, H.; Momose, Y. *EP 369453*, **1990** [*Chem. Abstr.* **1990**, 113, 191334].
- Missbach, M. *WO 9514685*, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, 123, 169640].
- Hu, W.-X.; Sun, N.; Yang, Z.-Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **2001**, 22(12), 2014 (in Chinese). (胡惟孝, 孙楠, 杨忠愚, 高等学校化学学报, **2001**, 22(12), 2014.)
- (a) Holt, D. A. *WO 9521185*, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, 123, 314261].  
(b) Pazeri, A.; Di, S. E.; Nesi, M. *WO 9112261*, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, 115, 256467].
- (a) Saxena, A. K.; Pandey, S. K.; Seth, P.; Singh, M. P.; Dikshit, M.; Carpy, A. *Bioorg. Med. Chem.* **2001**, 9, 2025.  
(b) Matsuno, K.; Ichimura, M.; Nakajima, T.; Tahara, K.; Fujiwara, S.; Kase, H.; Ushiki, J.; Giese, N. A.; Pandey, A.; Scarborough, R. M.; Lokker, N. A.; Yu, J.-C.; Irie, J.; Tsukuda, E.; Ide, S.-I.; Oda, S.; Nomoto, Y. *J. Med. Chem.* **2002**, 45, 3057.  
(c) Stevens, W. C., Jr.; Jones, R. M.; Subramanian, G.; Metzger, T. G.; Ferguson, D. M.; Portoghese, P. S. *J. Med. Chem.* **2000**, 43(14), 2759.
- Shen, X.; Wen, T. B.; Liu, Q. T.; Huang, X. Y.; Kang, B. S.; Wu, X. L.; Huang, Z. S.; Gu, L. Q. *Polyhedron* **1997**, 16, 2605.
- Koch, K. R. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216, 473.
- Wu, F.-Y.; Wen, Z.-C.; Jang, Y.-B. *Prog. Chem.* **2004**, 16(5), 776 (in Chinese). (吴芳英, 温珍昌, 江云宝, 化学进展, **2004**, 16(5), 776.)
- (a) Li, Q.; Shi, M.; Mai, S.-W. *Prog. Natural Sci.* **2002**, 12(3), 225 (in Chinese). (李奇, 石梅, 麦松威, 自然科学进展, **2002**, 12(3), 225.)  
(b) Li, Q.; Shi, M.; Mai, S.-W. *Prog. Natural Sci.* **2002**, 12(4), 337 (in Chinese). (李奇, 石梅, 麦松威, 自然科学进展, **2002**, 12(4), 337.)
- Wang, J.-T.; Yuan, Y.-F.; Xu, Y.-M. *Chem. J. Chin. Univ.* **1995**, 16(8), 1233 (in Chinese). (王积涛, 袁耀峰, 徐育明, 高等学校化学学报, **1995**, 16(8), 1233.)
- Dago, A.; Shepelev, Y.; Fajardo, F. *Acta Crystallogr.* **1989**, C45, 1192.
- Lin, Q.; Zhang, Y.-M.; Wei, T.-B.; Gao, L.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, 25(3), 290 (in Chinese). (林奇, 张有明, 魏太保, 高黎明, 有机化学, **2005**, 25(3), 290.)
- (a) Zhang, Y.-M.; Wei, T.-B.; Gao, L. M. *Synth. Commun.* **2001**, 31(20), 3099.  
(b) Wei, T.-B.; Lin, Q.; Zhang, Y.-M.; Wang, H. *Synth. Commun.* **2004**, 34(12), 2205.
- (a) Zhang, Y.-M.; Xu, W.-X.; Li, M.-L.; Wei, T.-B. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2005**, 21(12), 1815 (in Chinese). (张有明, 徐维霞, 李满林, 魏太保, 无机化学学报, **2005**, 21(12), 1815.)  
(b) Zhang, Y.-M.; Xu, W.-X.; Zhou, Y.-Q.; Yao, H.; Wei, T.-B. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64(1), 79 (in Chinese). (张有明, 徐维霞, 周艳青, 姚虹, 魏太保, 化学学报, **2006**, 64(1), 79.)
- (a) Tsuzuki, S.; Honda, K.; Uchamaru, T.; Mikami, M.; Tanabe, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124(1), 104.  
(b) Hunter, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 101.

(A0603144 QIN, X. Q.; ZHENG, G. C.)