

环双(对-蒽基-对草快)的分子识别与谱学性质

王 维^{1,2} 邵世群¹ 周 慧¹ 滕启文^{1,*}

(¹浙江大学化学系, 杭州 310027; ²浙江树人大学生物与环境工程学院, 杭州 310015)

摘要: 环双(对-蒽基-对草快)是一种新型的缺电子大环仿生主体, 分子识别是其最重要的应用之一. 考察主体对一系列客体分子如水、氨、醇及杂环等的识别能力, 用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP/3-21G 基组对主客体复合物的结构进行优化. 在 B3LYP/6-31G(d)水平上进行单点能计算, 校正后得到复合物的结合能. 用 B3LYP/3-21G 方法计算 ¹³C 和 ³He 化学位移. 结果表明, 主体对客体分子的识别主要靠客体上的杂原子与主体上的氢原子之间的氢键进行. 复合物的稳定化能受氢键的数目和距离影响. 氢键的形成导致部分复合物 LUMO 与 HOMO 能隙增大, 同时导致与氢键相连的 C—H 键上 C 原子的化学位移向低场移动. 复合物的芳香性与其结合能的大小及结合方式有关. 主体的芳香性因其与客体之间的弱相互作用而提高, 但太强的相互作用及客体在主体空腔内都将影响主体的环电流, 从而削弱其芳香性.

关键词: 环双(对-蒽基-对草快); 分子识别; 化学位移; 芳香性

中图分类号: O641

Molecular Recognition and Spectroscopic Properties of Cyclobis(paraquat-*p*-anthracene)

WANG Wei^{1,2} SHAO Shi-Qun¹ ZHOU Hui¹ TENG Qi-Wen^{1,*}

(¹Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China;

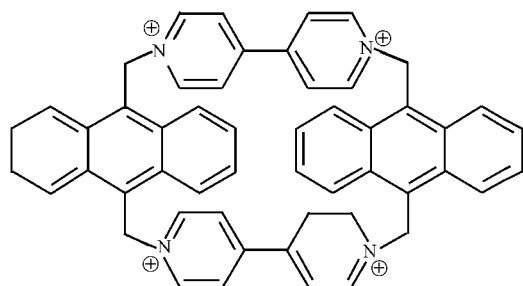
²College of Biology & Environment Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, P. R. China)

Abstract: Cyclobis(paraquat-*p*-anthracene) is a novel electron-deficient macrocyclic host. One of the most important applications of the host is molecular recognition. The binding energies of the host to several guest molecules like water, ammonia, alcohol, and heterocycles were investigated. The structures of the host-guest complexes were optimized using DFT (density functional theory) at B3LYP/3-21G level. The energies of the complexes were calculated at B3LYP/6-31G(d) level. The binding energies of the complexes were obtained after the correction of basis set superposition error. The ¹³C and ³He chemical shifts of the complexes were calculated by the gauge-including atomic orbital (GIAO) method at B3LYP/3-21G level. It indicates that the host can bind the guest molecules *via* hydrogen bonds between the heteroatoms in the guest and hydrogen atoms in the host. The binding energies of the complexes were mainly affected by the number and distance of the hydrogen bonds. The energy gaps for some of the complexes were increased owing to the formation of the hydrogen bonds. At the same time, the chemical shifts of the carbon atoms on the C—H bonds connected with the hydrogen bonds in the complexes relative to those of the same carbon atoms in the host were transferred downfield. The aromaticities of the complexes were relevant to the binding energies and ways. The aromaticity of the host was increased by the weak interaction between the host and guest molecules. The cyclic current of the host was decreased, thus the aromaticity was lowered owing to too strong host-guest interaction and incorporation of the guest molecules inside the cavity of the host.

Key Words: Cyclobis(paraquat-*p*-anthracene); Molecular recognition; Chemical shift; Aromaticity

氢键是分子识别和组装最为重要的一种相互作用力. 由于其作用力强, 涉及面广, 所以被广泛应用于生命科学和材料科学等领域中. 带有 4 个正电荷的环双(对-苯基-对草快)(主体 **1**)是一个多用途的仿生主体, 它是由邻二甲苯桥联双(4,4'-联吡啶鎓)盐制成^[1]. 主体**1**靠C—H \cdots π 、C—H \cdots O、 π - π 及静电相互作用等分子间力识别多种中性分子如四噻吩烯^[2,3]、对苯二酚^[4]、对苯二甲醚、二烷氧基萘、联苯二胺^[5]、环糖^[6]、吡啶及儿茶酚^[7]等. 同时作为 π -供体的芳香环可进入主体空腔, 使主体的缺电子联吡啶基团与客体的富电子芳环之间建立分子间力的平衡. 这种平衡可在外界条件改变如溶液的酸碱度变化^[8]时发生移动, 从而调控复合物的“开”与“关”. 主体 **1**与索烃^[9]、轮烷及准轮烷^[10]等形成的复合物可通过电荷给体与受体相互作用及客体分子的氧化还原制成分子开关. X 衍射晶体结构分析^[11]表明, 除 1:1 主客体复合物, 主体 **1**还可在空腔内外各结合一个客体分子 1,5-二烷氧基萘, 形成 1:2 主客体复合物, 在晶体中表现为连续的给体-受体堆砌模式.

与主体 **1**类似的另一重要芳环主体是环双(对-蒽基-对草快)(主体 **2**, Scheme 1). Neelakandan^[12]以蒽基联吡啶溴化物为前体, 通过控制取代基上甲叉的数目合成了主体 **2**, 并发现主体 **2**在生理 pH 值条件下对 5'-三磷酸腺苷(ATP)及 5'-二磷酸腺苷(ADP)表现出一定的亲和性. 但未涉及主体 **2**对其它客体分子的识别. 本文基于 Neelakandan 的合成实验^[12], 用 DFT 方法^[13]考察了主体 **2**对一系列小分子的识别能力, 预测其光谱性质, 并探讨了复合物的结合能与芳香性之间的联系.



Scheme 1 The structure of cyclobis(paraquat-p-anthracene) (host 2)

1 计算方法

若把复合物看作一个整体, 即电子在整个超分子轨道中运动, 则可以找到势能面上的能量极小值. 复合物的稳定化能 ΔE 被定义为复合物的能量减去主体和客体单独存在时的能量. 复合物 **1-10** 是由

主体 **2** 与 10 个客体分子苯、呋喃、苯并呋喃、吡嗪、水、氨、二甲醚、甲醇、乙醇及嘧啶分别组成 1:1 主客体超分子复合物. 以 Chem3D 中画出的主体 **2** 及客体分子构型为初始输入, 用 Gaussian 03^[14]中的 AM1 方法进行几何构型优化, 再用密度泛函理论和 B3LYP 泛函^[15,16], 在 B3LYP/STO-3G 和 B3LYP/3-21G 水平上, 逐步优化主体 **2** 及客体的几何构型. 用 B3LYP/3-21G 优化的主体构型构建复合物, 将客体分子的碳环或碳链竖直放入主体空腔, 使其碳环平面尽可能平行于主体 **2** 的联吡啶基, 但不与其成键. 同法对复合物 **1-10** 进行几何构型全优化, 不加任何对称性限制. 上述方法广泛用于研究氢键复合物^[17]、过渡金属团簇及烃配合物^[18-20]、炸药敏化剂^[21]、有机杂环分子^[22]、硝基烃^[23]、卤代硅烷^[24]、超分子^[25]、导电高聚物^[26]、发光材料^[27]及碳原子簇^[28]等的电子结构和性质. 考虑到所研究的体系较大, 且属于弱相互作用, 故复合物的稳定构型采用 B3LYP/3-21G 的优化构型. 并在此基础上, 在 B3LYP/6-31G(d) 水平上进行单点能计算. 对复合物的稳定化能进行了 BSSE (basis set superposition error) 校正. 把客体分子中的原子看成是点电荷, 主体存在于客体分子所形成的场中, 反之亦然. 复合物的单点能与这样算得的主客体单点能之差即为校正后的结合能. 按照 Koopman 定理, 垂直电离能 IP 可近似地等于分子中最高占据轨道能量的负值. 类似地, 垂直电子亲和势 E_A 可近似等于最低空轨道能量的负值. 绝对硬度 η 定义为 IP 与 E_A 之差的一半, 绝对电负性 χ 等于 IP 与 E_A 之和的一半. 以上数据均采用 B3LYP/6-31G(d) 水平上单点能计算所得的结果.

在 B3LYP/3-21G 优化构型基础上, 用 GIAO (gauge-including atomic orbital) 方法在 B3LYP/3-21G 水平上进行碳原子化学位移的计算, 得到 ^{13}C 核磁共振谱. 实验上测得的 ^3He 化学位移可通过理论方法计算, 即用氢原子作为整个分子几何构型的质量中心, 计算 ^3He 化学位移. 氢原子单独存在时的化学位移与此值之差即为 NICS (nuclear independent chemical shift) 数值. 若 NICS 数值为负值, 表明分子具有芳香性, 且 NICS 数值越低, 分子的芳香性越高^[29]. 用 GIAO 方法在 B3LYP/3-21G 水平上计算主体 **2** 及复合物 **1-10** 的 NICS 数值, 由此得知主体 **2** 与复合物的芳香性.

2 结果与讨论

表 1 在 B3LYP/6-31G(d)水平上复合物 1-10 及主体 2 的参数
Table 1 Several parameters for complexes 1-10 and host 2 at B3LYP/6-31G(d) level

Compd.	$\Delta E/\text{eV}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	E_g/eV	IP (eV)	E_A/eV	η/eV	χ/eV	NICS
complex 1	-0.473	-14.289	-12.730	1.559	14.289	12.730	0.780	13.510	-3.828
host 2		-14.403	-13.043	1.360	14.403	13.043	0.680	13.723	
complex 2	-0.634	-13.533	-12.691	0.842	13.533	12.691	0.421	13.112	-3.671
host 2		-14.397	-12.835	1.562	14.397	12.835	0.781	13.616	
complex 3	-0.675	-14.267	-12.760	1.507	14.267	12.760	0.754	13.514	1.151
host 2		-14.342	-13.019	1.323	14.342	13.019	0.662	13.681	
complex 4	-0.716	-14.255	-12.757	1.498	14.255	12.757	0.749	13.506	-3.684
host 2		-14.404	-13.151	1.253	14.404	13.151	0.627	13.778	
complex 5	-0.808	-14.188	-12.701	1.487	14.188	12.701	0.744	13.445	-3.586
host 2		-14.401	-12.834	1.567	14.401	12.834	0.784	13.618	
complex 6	-0.857	-14.230	-12.672	1.558	14.230	12.672	0.779	13.451	-3.618
host 2		-14.416	-12.803	1.613	14.416	12.803	0.807	13.610	
complex 7	-0.868	-14.249	-12.721	1.528	14.249	12.721	0.764	13.485	-3.695
host 2		-14.405	-13.150	1.255	14.405	13.150	0.628	13.778	
complex 8	-0.876	-14.178	-12.687	1.491	14.178	12.687	0.746	13.433	-3.622
host 2		-14.399	-12.838	1.561	14.399	12.838	0.781	13.619	
complex 9	-0.922	-14.238	-12.699	1.539	14.238	12.699	0.769	13.469	-3.661
host 2		-14.404	-13.149	1.255	14.404	13.149	0.628	13.777	
complex 10	-1.061	-14.246	-12.857	1.389	14.246	12.857	0.695	13.552	-2.002
host 2		-14.412	-13.176	1.236	14.412	13.176	0.618	13.794	

ΔE : binding energy; E_g : energy gap defined as E_{LUMO} minus E_{HOMO} ; IP: ionization potential defined as $-E_{\text{HOMO}}$; E_A : electron affinity defined as $-E_{\text{LUMO}}$; η : absolute hardness defined as $(\text{IP}-E_A)/2$; χ : absolute electronegativity defined as $(\text{IP}+E_A)/2$; NICS: nuclear independent chemical shift at B3LYP/3-21G level; guest 1: benzene; guest 2: furane; guest 3: benzofurane; guest 4: pyrazine; guest 5: water; guest 6: ammonia; guest 7: dimethyl ether; guest 8: methanol; guest 9: alcohol; guest 10: pyrimidine

2.1 稳定化能

用 B3LYP/3-21G 方法优化的主体 2 空腔的长和宽分别为 1.0424 和 0.7343 nm, 与文献值 1.04 和 0.71 nm^[12]基本一致. 经 B3LYP/6-31G(d)单点能计算并在 BSSE 校正后复合物 1-10 的稳定化能(表 1)均为负值, 表明复合物能稳定存在. 实验表明, 293 K 时主体 2 在水溶液中可选择性地结合 ATP, 结合能为 $-0.215 \text{ eV}^{[12]}$, 这说明主体 2 能识别杂环及含 N 碱基, 文中复合物 2、3、4、10 均为主体 2 识别杂环分子所形成. 优化表明, 主客体之间的结合方式有四种类型: 一是靠 C—H $\cdots\pi$ 弱相互作用(图 1(a)), 复合

物 1 属此类; 二是靠主体空腔角落里的三个 H 原子与客体上的 O 或 N 原子之间的氢键(图 1(b)), 复合物 2、5、6、8 属此类; 三是客体进入主体空腔内靠若干氢键结合(图 1(c)), 复合物 3、10 属此类; 四是靠主体吡啶上的两个 H 原子与客体上的 O 或 N 原子之间的氢键(图 1(d)), 复合物 4、7、9 属此类. 复合物 1 的稳定化能为 -0.473 eV , 与文献^[9]报道的主体 1 与对苯二甲醚的结合能 -0.369 eV 接近. 复合物 1 的稳定化能绝对值最小, 原因是主体上的氢原子与苯的离域 π 键的最近距离为 0.2435 nm(图 1(a)), 存在 C—H $\cdots\pi$ 相互作用, 这种相互作用比其余复合

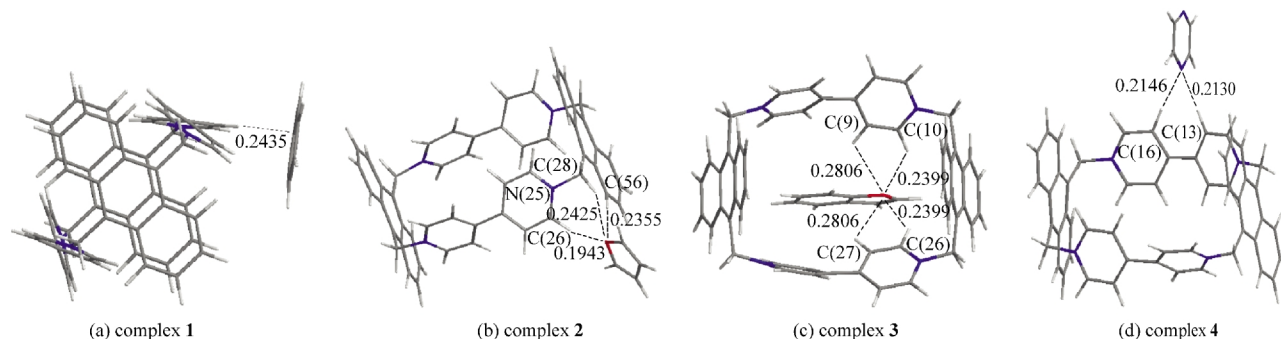


图 1 复合物 1-4 的 B3LYP/3-21G 优化构型

Fig.1 The optimized geometries of complexes 1-4 at B3LYP/3-21G level

物中的氢键弱. 一般来说氢键数目越多, 稳定化能绝对值越大, 复合物越稳定. 如复合物 **2** 有三个氢键(图 1(b)), 而复合物 **3** 有四个氢键(图 1(c)), 所以复合物 **3** 比复合物 **2** 稳定. 复合物 **3** 中的客体苯并呋喃位于主体空腔内, 客体苯环与主体的吡啶环平行, 其识别方式与主体 **2** 对 ATP 的识别相似. 不同的是, 文献报道主体 **2** 对 ATP 的识别主要靠主客体之间的 π - π 堆积作用^[12], 而我们认为复合物 **3** 中的识别主要靠氢键进行, 因为主体空腔较宽, 主客体苯环之间的最近距离为 0.3805 nm, 不如氢键强. 因此, 主体 **2** 上的 α -H 和 β -H 原子均具有较高活性, 易形成氢键. Nielsen 等^[3]认为主体 **1** 上的 α -H 原子与客体上的 O 原子形成的 C—H \cdots O 相互作用对复合物的稳定性起重要作用, 这支持了我们的结论.

另外, 氢键数目及结合方式相同时, 氢键键长越短, 稳定化能绝对值越大. 复合物 **4**(图 1(d)), **7**, **9** 均靠第四种方式结合, 氢键数目相同, 复合物 **7** 中的氢键键长为 0.1905 和 0.1914 nm; 复合物 **9** 中的氢键键长为 0.1889 和 0.1908 nm. 随复合物 **4**、**7**、**9** 中氢键键长变短, 稳定化能绝对值增大. 在同属第二种结合方式的复合物 **2**、**5**、**6**、**8** 中可找到类似规律. 复合物 **5** 中的氢键键长为 0.1840、0.2215 和 0.2293 nm; 复合物 **6** 中的氢键键长为 0.1836、0.2212 和 0.2280 nm; 复合物 **8** 中的氢键键长为 0.1832、0.2208 和 0.2268 nm. 可见随复合物 **2**、**5**、**6**、**8** 中氢键键长变短, 稳定化能绝对值增大. 研究还发现, 复合物 **9** 有两个氢键, 复合物 **10** 中的四个氢键键长均为 0.2268 nm. 复合物 **10** 之所以稳定, 一方面因为其与复合物 **9** 相比氢键数目多, 与同属第三种结合方式的复合物 **3** 相比氢键键长短, 另一方面因为其与其它复合物相比具有较高的对称性. 复合物 **10** 的稳定化能为 -1.061 eV, 与文献[6]报道的主体 **1** 与苯基 β -配糖的结合能 -1.238 eV 接近, 其结合方式也类似, 均为客体进入主体空腔靠氢键结合.

2.2 基态电子结构

经 B3LYP/6-31G(d) 单点能计算并在 BSSE 校正后, 受不同客体场的影响, 主体在各复合物中的能级差不同, 数值介于 1.236–1.613 eV 之间(见表 1). 以第二种方式结合的复合物 **2**、**5**、**6**、**8** 的能级差比相应主体的能级差小. 可见这些复合物 HOMO 中的电子更容易跃迁, 其电子光谱中的第一长波吸收峰与主体 **2** 相比将发生红移现象. 同时复合物的动力学稳定性下降, 反应活性提高^[30]. 这是由于客体与主

体的相互作用在一定程度上改变了主体的电子性质, 使 HOMO 轨道能量明显升高, 因而能级差变小. 其余复合物与相应的主体相比能级差变大.

复合物 **1–10** 的 IP 和 E_A 均比主体低, 表明复合物易失去电子, 不易得到电子. 复合物 **2** 的 IP 数值明显比其它复合物小, 因此复合物 **2** 更易被氧化. 复合物 **10** 中的客体分子为嘧啶, 环上的两个氮原子同时与主体发生作用, 氮原子较强的电负性导致复合物 **10** 具有较大的电子亲和势. η 和 χ 的数值用来衡量复合物的热力学稳定性和抗氧化性, η 值越高复合物的热力学稳定性越高, 而 χ 值越高复合物越难氧化^[30]. 复合物 **2**、**5**、**6**、**8** 的 η 数值比相应主体低, 说明这些复合物与主体相比热力学稳定性下降. 这是由于主体空腔角落里的三个 H 原子与客体上的同一 O 或 N 原子之间的三个氢键造成了较大的角张力. 其余复合物由于具有比相应主体高的 η 数值而表现出较高的热力学稳定性. 复合物 **1–10** 的 χ 数值比相应主体低, 说明这些复合物与主体相比易被氧化.

2.3 ^{13}C NMR 谱

主体 **2** 中 sp^3 杂化的 C 原子化学位移 δ 为 71.5, 实验值为 72.9^[12]; sp^2 -C 原子化学位移在 130.1–175.0 范围内, 实验值范围为 128.3–150.4^[10]; 其中 C(26)、C(28) 及 C(56) 的化学位移分别为 148.0、71.5 及 139.8. 复合物 **1** 中客体苯分子的存在使主体对称性降低, 因而主体上 sp^3 -C 原子产生的峰发生分裂, 变为

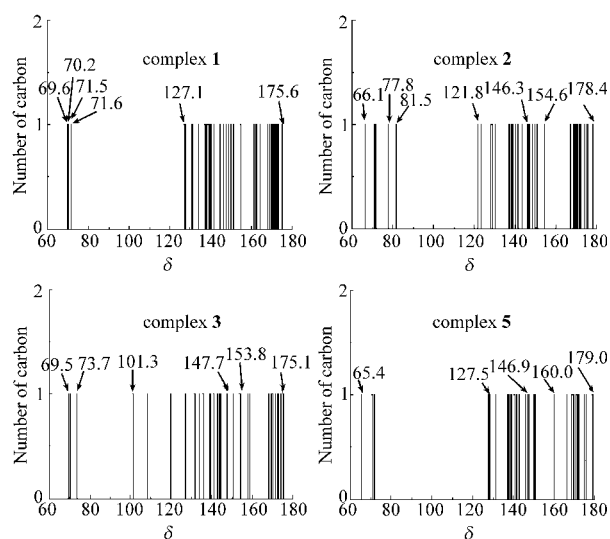


图 2 B3LYP/3-21G 方法计算的复合物 **1**、**2**、**3** 和 **5** 的 ^{13}C 核磁共振谱

Fig.2 ^{13}C -NMR spectra of complexes **1**, **2**, **3**, and **5** at B3LYP/3-21G level

71.6、71.5、70.2及69.6(图2).同时 sp^2 -C原子产生的峰也发生分裂,化学位移的范围变宽(127.1–175.6).复合物**2**中客体上O原子的存在使相邻C原子的化学位移出现在高场77.8和81.5;而客体与主体之间的三个氢键(图1(b))使H原子所连的C(26)、C(28)及C(56)的化学位移变为154.6、66.1及146.3.可见氢键的形成使C(26)和C(56)周围的电子云密度降低,屏蔽效应减小,化学位移向低场移动.而C(26)与C(28)之间N(25)的强吸电子作用将C(26)的电子云转移到C(28)上,从而使C(28)的化学位移向高场移动.类似地,复合物**3**中客体上O原子的存在使相邻C原子的电子云密度变大,化学位移出现在高场73.7和101.3;而客体与主体之间两两对称的四个氢键(图1(c))的形成及O原子的存在削弱了C(26)和C(10),C(27)和C(9)上的电子云密度,化学位移向低场移动,数值为153.8和147.7(原主体相应C原子的化学位移为148.1和146.7).实验表明,主体**1**与客体之间的复合行为使主体上的 α -H的化学位移向低场移动^[2].复合物**4**中客体与主体之间的氢键同样导致 sp^2 -C原子的化学位移范围变宽(127.9–175.4).另外,客体的存在使主体上与 β -H相连的C(13)和C(16)的化学位移(168.5和169.0)与单独主体上相应原子的化学位移(146.7和151.1)相比向低场移动.

与复合物**2**类似,复合物**5**中C(26)、C(28)及C(56)的化学位移变为160.0、65.4及146.9,与主体**2**相比,C(26)和C(56)的化学位移向低场移动.而N(25)的强吸电子作用将C(26)的电子云部分转移到C(28)上,从而使C(28)的电子云密度增大,化学位移向高场移动.结合方式与复合物**2**类似的复合物**6**中C(26)、C(28)及C(56)的化学位移变为169.0、61.7及144.3,与主体**2**相比,C(26)和C(56)的化学位移向低场移动,而C(28)的化学位移向高场移动.复合物**7**的客体二甲醚中 sp^3 -C原子的化学位移出现在84.9和86.6.二甲醚与主体之间氢键的形成使主体上与 β -H相连的C(13)和C(16)的化学位移向低场移动(166.8和167.5).复合物**8**中化学位移在82.0的峰产生于客体甲醇分子中的 sp^3 -C原子.复合物**9**的NMR谱中化学位移为74.3和27.2的吸收峰归因于乙醇上的 sp^3 -C原子.由于客体分子嘧啶与主体**2**结合时形成的复合物**10**对称性较高,主体上的四个亚甲基C变得完全等价,化学位移出现在70.0,因而复合物**10**的NMR谱线没有其它复合物的谱线密集.

2.4 ^3He 化学位移

基于B3LYP/3-21G优化构型,用GIAO方法在B3LYP/3-21G水平上计算 $C_{84}(D_2)$ 的NICS数值为-4.26^[31],与B3LYP/6-31G*、HF/3-21G和HF/6-31G*方法的计算值-5.6、-9.6和-11.5^[29]以及实验值-8.96^[32]比较一致.同法计算的主体**2**的NICS数值为-3.669,表明主体**2**具有芳香性.复合物**1**、**2**、**4**、**7**的NICS数值(表1)比主体**2**低,表明这些复合物的芳香性比主体**2**高.客体与主体之间的弱相互作用有利于电子云的重叠及共轭体系的扩大,改善电子离域程度从而提高芳香性.复合物**5**、**6**、**8**、**9**的NICS数值比主体**2**略高,表明其芳香性比主体**2**低.复合物**10**的NICS数值比主体**2**高得多,主要是由于客体分子嘧啶被主体空腔所容纳,嘧啶产生的环电流与主体环电流在方向上不一致,在一定程度上削弱了主体的环电流,因而其复合物芳香性降低.由此可见客体与主体之间过强的相互作用不利于改善主体上由于电子离域而形成的环电流的流动.文献[5]计算表明,复合物的结合能越大,能隙越小;这从侧面说明结合能大的复合物反应活性高,芳香性差.这种芳香性降低效应在复合物**3**中表现得更加明显,苯并咪唑的存在使复合物**3**的NICS变为正值,复合物**3**也因此表现出反芳香性.

3 结 论

综上所述,环双(对-蒽基-对草快)主体对极性分子的识别主要靠氢键进行,对非极性分子的识别主要靠C—H $\cdots\pi$ 弱相互作用进行.主体对极性分子的识别能力较强是因为主体富含N原子并具有强极性,N原子的存在使主体上的 α -H原子具有较高活性,易与客体上强电负性的杂原子形成氢键.由于很多药物分子中含有N和O等原子,可以预计该主体对药物分子具有很好的识别效果,有关研究正在进行.氢键数目及结合方式相同时,氢键键长越短,复合物的稳定化能绝对值越大.客体与主体之间的相互作用使部分复合物LUMO与HOMO能隙变大,导致复合物的稳定性提高.主客体之间的氢键减小了附近的部分C原子周围的电子云密度,使 ^{13}C 化学位移向低场移动.第一种结合方式有利于提高主体的芳香性,而第三种结合方式则使芳香性变差.

Supporting information available: The optimized geometries of complexes **5**–**10** and ^{13}C NMR spectra of complexes **4**, **6**–**10** and host at B3LYP/3-21G level have been included. This

information is available free of charge *via* the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>

References

- 1 Scheytza, H.; Reissig, H. U. *Tetrahedron Lett.*, **1998**, **39**: 8637
- 2 Bryce, M. R.; Cooke, G.; Duclairioir, F. M. A.; Rotello, V. M. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, **42**: 1143
- 3 Nielsen, M. B.; Jeppesen, J. O.; Lau, J.; Lomholt, C.; Damgaard, D.; Jacobsen, J. P.; Becher, J.; Stoddart, J. F. *J. Org. Chem.*, **2001**, **66**: 3559
- 4 Castro, R.; Nixon, K. R.; Evanseck, J. D.; Kaifer, A. E. *J. Org. Chem.*, **1996**, **61**: 7298
- 5 Ercolani, G.; Mencarelli, P. *J. Org. Chem.*, **2003**, **68**: 6470
- 6 Lipton, M. A. *Tetrahedron Lett.*, **1996**, **37**: 287
- 7 Mirzoian, A.; Kaifer, A. E. *J. Org. Chem.*, **1995**, **60**: 8093
- 8 Teng, Q. W.; Wu, S.; Chen, S. Q.; Zhang, Y. D.; Zheng, X. M. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2002**, **23**(7): 1331 [滕启文, 吴师, 陈素清, 章砚东, 郑小明. 高等学校化学学报, **2002**, **23**(7): 1331]
- 9 Miljanić, O. Š.; Dichtel, W. R.; Mortezaei, S.; Stoddart, J. F. *Org. Lett.*, **2006**, **8**: 4835
- 10 Córdova, E.; Bissell, R. A.; Kaifer, A. E. *J. Org. Chem.*, **1995**, **60**: 1033
- 11 Asakawa, M.; Dehaen, W.; L'abbé, G.; Menzer, S.; Nouwen, J.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J. *J. Org. Chem.*, **1996**, **61**: 9591
- 12 Neelakandan, P. P.; Hariharan, M.; Ramaiah, D. *Org. Lett.*, **2005**, **7**: 5765
- 13 Kohn, W.; Shan, L. J. *Phys. Rev.*, **1965**, **140**: 1133A
- 14 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03, Revision B. 01. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 2003
- 15 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648
- 16 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**: 785
- 17 Wang, H. Y.; Zeng, Y. L.; Zheng, S. J.; Meng, L. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(7): 1131 [王海燕, 曾艳丽, 郑世钧, 孟令鹏. 物理化学学报, **2007**, **23**(7): 1131]
- 18 Ji, Y. J.; Wu, H. S.; Zhang, F. Q.; Jia, J. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(2): 257 [纪永军, 武海顺, 张富强, 贾建峰. 物理化学学报, **2008**, **24**(2): 257]
- 19 Wang, C. J.; Cai, Y. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(2): 289
- [王朝杰, 蔡跃飘. 物理化学学报, **2008**, **24**(2): 289]
- 20 Li, S. D.; Guo, Q. L.; Miao, C. Q.; Ren, G. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(5): 743 [李思殿, 郭巧凌, 苗常青, 任光明. 物理化学学报, **2007**, **23**(5): 743]
- 21 Zeng, X. L.; Chen, W. H.; Liu, J. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(2): 192 [曾秀琳, 陈网桦, 刘家聪. 物理化学学报, **2007**, **23**(2): 192]
- 22 Meng, X. M.; Huang, X. M.; Wang, C. K. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(2): 228 [孟现美, 黄晓明, 王传奎. 物理化学学报, **2007**, **23**(2): 228]
- 23 Zhang, S. Q.; Wang, Y. Q.; Zheng, X. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(12): 1489 [张树强, 王雅琼, 郑旭明. 物理化学学报, **2006**, **22**(12): 1489]
- 24 Bei, Y. L.; Zhu, C. F.; Liu, Q. Y.; Qi, G. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(2): 217 [贝逸翎, 主沉浮, 刘庆阳, 戚桂斌. 物理化学学报, **2008**, **24**(2): 217]
- 25 Chen, X.; Teng, Q.; Wu, S.; Xu, L. *Indian J. Chem. Sec. A*, **2007**, **46**: 391
- 26 (a) Yang, L.; Ren, A. M.; Feng, J. K.; Wang, J. F. *J. Org. Chem.*, **2005**, **70**: 3009;
(b) Ding, L.; Ding, Y.; Teng, Q.; Wang, K. *J. Chin. Chem. Soc.*, **2007**, **54**: 853;
(c) Ding, L.; Ding, Y.; Teng, Q.; Wang, K. *J. Chem.*, **2008**, **26**: 97
- 27 Chen, S. C.; Wang, Y.; Chen, J. X.; Teng, Q. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(2): 187 [陈思聪, 王宇, 陈珏晓, 滕启文. 物理化学学报, **2008**, **24**(2): 187]
- 28 (a) Teng, Q.; Wu, S.; Zhu, Z. *Int. J. Quantum Chem.*, **2003**, **91**: 39;
(b) Teng, Q.; Wu, S. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2005**, **719**: 47;
(c) Teng, Q.; Wu, S. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2005**, **756**: 103;
(d) Wu, S.; Teng, Q. *Int. J. Quantum Chem.*, **2005**, **104**: 279;
(e) Teng, Q.; Wu, S. *Int. J. Quantum Chem.*, **2006**, **106**: 526
- 29 Chen, Z. F.; King, R. B. *Chem. Rev.*, **2005**, **105**: 3613
- 30 Xu, X.; Shang, Z.; Wang, G.; Li, R.; Cai, Z.; Zhao, X. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, **109**: 3754
- 31 Sun, H.; Wu, S.; Ren, X. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2008**, **855**: 6
- 32 Wang, G. W.; Saunders, M.; Khong, A.; Cross, R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**: 3216