三蝶烯衍生的双氮杂双氧杂杯芳烃的合成与结构

薛敏 胡树振 陈传峰*

(中国科学院化学研究所 分子识别与功能院重点实验室 北京 100190)

摘要 2,7-二氨基三蝶烯、2,7-二羟基三蝶烯与杂环化合物如三聚氰氯、1,5-二氟-2,4-二硝基苯和 2,6-二氯-3,5-二氰基吡啶等通过两步芳香亲核取代反应得到系列双氮杂双氧杂杯芳烃大环分子。通过核磁谱以及 X 射线单晶衍射研究其在溶液中及固态下的结构以及组装行为。

关键词 三蝶烯; 杂杯芳烃; 合成与结构; 分子组装; 双氮杂双氧杂杯芳烃

Synthesis and Structures of Triptycene-derived Diazadioxacalixarenes

Xue, Min Hu, Shuzhen Chen, Chuanfeng*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Molecular Recognition and Function, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract A series of triptycene-derived diazadioxacalixarenes were synthesized by two-step S_NAr reactions from 2,7-diaminotriptycene, 2,7-dihydroxytriptycene with heterocyclic compounds such as cyanuric chloride, 1,5-difluoro-2,4-dinitrobenzene and 2,6-dichloropyridine-3,5-dicarbonitrile, respectively. X-Ray crystallographic analysis of the trimer obtained by reaction of 2,7-diaminotriptycene with 2,6-dichloropyridine-3,5-dicarbonitrile showed that the two pyridine rings are in the same side of the triptycene unit and the two residual chloride atoms point to the same direction, which greatly favors the subsequent cyclization reactions with 2,7-dihydroxytriptycene. Due to the 3D characteristic of triptycene unit, the synthetic macrocyclic molecules are pairs of diastereomers. Their structures and self-assembled properties were studied by NMR spectra and X-ray crystallographic analysis. The results showed that the diazadioxacalixarenes have some different properties from those of tetraazacalixarenes and tetraoxacalixarenes. The triptycene-derived tetra-NH-bridged azacalixarenes obtained from the reaction of 2,7-diaminotriptycene with 2,6-dichloropyridine-3,5-dicarbonitrile can self-assemble into a large square-shaped organic nanotube with aromatic single-walled surfaces by four infinite one-dimensional H-bond chains, and the nanotubes could further assemble into a 3D honeycombed architecture. However, the diazadioxacalixarene analog could not self-assemble into such architecture due to the structural and conformational changes made by the displacement of two bridging nitrogen atoms with oxygen atoms, which led to the destroy of the H-bond chains formed from the bridging NH groups with the cyano groups. Our results also showed that the trimer of 2,7-diaminotriptycene and 2,6-dichloropyridine-3,5-dicarbonitrile could self-assemble into a nanotube architecture with a hole diameter of $8.16 \text{ \AA} \times 8.95 \text{ \AA}$ through C—H $\cdots$ Cl H-bond ($d_{\text{H}\cdots\text{Cl}} = 2.87 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}} = 149.31^\circ$), $\pi\cdots\pi$ ($d_{\pi\cdots\pi} = 3.67 \text{ \AA}$) stacking and C—H $\cdots\pi$ ($d_{\text{C}\cdots\text{H}\cdots\pi} = 2.86 \text{ \AA}$) interactions.

Keywords triptycene; heteracalixarenes; synthesis and structures; molecular assembly; diazadioxacalixarenes

1 引言

在超分子化学中,大环主体化合物的设计和合成一直起着至关重要的作用。杯芳烃是一类将苯酚片断通过亚甲基连接起来的大环化合物。由于其在合成上的便捷,结构上的多样性,以及丰富的识别位点,杯芳烃已经被誉为继冠醚和环糊精之后的第三代主体化合物。近些年来,在基于杯芳烃化学的基础上,一些杯芳烃类似物逐渐引起科研工作者的兴趣。例如,杯芳烃的苯酚基团用其他芳杂环如吡咯、吡啶等所取代得到的杯杂芳烃;或将桥连的亚甲基用杂原子替换时,可以得到杂杯芳烃化合物。在这类新兴起的大环主体化合物中,硫杂杯芳

烃发展较早,并充分展示了其独特而有趣的结构和性能^[1],而同样具有发展前景的氮杂杯芳烃^[2,3]和氧杂杯芳烃^[2b,2c,4,5]等也因为合成方法的改进越来越受到关注。

杂杯芳烃领域目前一个重要的研究内容就是改善其空腔尺寸和空穴特性从而提升其超分子性能,以往的研究工作主要是通过增加杯芳烃的构筑单元来调控空腔大小,如杂杯[4], [6], [8]芳烃等。近年来,我们小组提出了另一种策略来改变杂杯芳烃的空腔大小和特性,即运用刚性大尺寸的构筑单元-三蝶烯^[6]来构筑大空腔的杂杯芳烃化合物^[7]。我们通过 2,7-二羟基三蝶烯与 2,3,5,6-四氯吡啶、1,5-二氟-2,4-二硝基苯和三聚氰氯的 S_NAr 反应,构筑了一系列基于三蝶烯的扩展氧杂杯[4]

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

Received June 29, 2012; published July 26, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20972162) and the National Basic Research Program of China (No. 2011CB932501).

项目受国家自然科学基金(No. 20972162)和科技部(No. 2011CB932501)资助。

芳烃化合物^[7a]. 通过 NMR、MS 和 X-射线晶体等手段证实每一个反应都生成了一对互为顺反异构体的大环化合物, 其中, 顺式大环在固态下都以船式构象存在, 而不同的反式大环在常温下则有椅式和扭曲船式两种构象. 对其固态组装的研究还表明扩展的氧杂杯芳烃能够在固态下形成有机管状结构以及多孔状高级超分子组装体, 并且在此组装过程中, C—Cl $\cdots$ Cl, C—Cl $\cdots$ O 和 C—Cl $\cdots$ π 等多重氢键起着重要的作用. 我们利用 2,7-二氨基三蝶烯片断与三聚氰氯、1,5-二氟-2,4-二硝基苯或 2,6-二氯-3,5-二氰基吡啶的 S_NAr 反应, 构筑了一系列三蝶烯衍生的 *N-H* 桥连的氮杂杯[4]芳烃, 并发现其在溶液中和固态下的构象保持一致, 顺式大环均呈船式构象, 而反式大环则依然存在椅式和扭曲船式两种构象^[7b]. 由于三蝶烯几何构型的独特性, 该类顺式大环化合物在固态下可以识别中性小分子; 并且由于桥连氮氢的氢键作用, 含氰基的大环分子在固态下组装成了结构新颖的有机纳米管道^[7c].

对于三蝶烯衍生的氧原子桥连和氮原子桥连的杂杯芳烃, 我们已经研究了其各自的构象和固态下的组装行为. 但是, 作为一类新型独特的大环主体, 其诸多方面如桥连杂原子对其构象的影响、桥连氮原子上的衍生化、构象的稳定性和多样性等方面都有待我们更深入细致地研究. 为此, 我们期望构筑三蝶烯衍生的同时含有氮原子和氧原子桥连的杂杯芳烃化合物^[8](Figure 1), 尝试寻找不同杂原子对大环化合物结构和性能的影响, 并且期望更加系统的研究这几类杂杯芳烃化合物之间的内在联系.

2 结果与讨论

2.1 三蝶烯衍生的双氮杂双氧杂杯芳烃的合成

关于目标化合物的合成有两种策略(Scheme 1), 可以先将 2,7-二羟基三蝶烯和芳环片断反应得到三聚体, 再与 2,7-二氨基三蝶烯反应成环. 也可以先由 2,7-二氨基三蝶烯与芳环片断反应得到三聚体, 再与 2,7-二羟基三蝶烯反应成环. 考虑到 2,7-二氨基三蝶烯的活性低于

2,7-二羟基三蝶烯, 而三聚体又比较容易得到, 我们选择了路径二, 先合成含氨基的三聚体片断产物, 再进一步成环.

我们在之前工作中已经合成了所需要的三聚体, 2,7-二氨基三蝶烯和芳环片断三聚氰氯、1,5-二氟-2,4-二硝基苯或者 2,6-二氯-3,5-二氰基吡啶分别以 1:3(物质的量比)的比例以 DIPEA 作碱在四氢呋喃溶液中常温下搅拌, 可以高产率生成三聚体 **4a**, **4b** 和 **4c** (Scheme 2)^[7b]. 为了更进一步证明反应的可行性, 我们通过扩散异丙醚到化合物 **4c** 的乙酸乙酯溶液得到了 **4c** 的单晶结构(Figure 2). 晶体分析表明, 两个含氰基的吡啶环都朝向三蝶烯的同一面, 并且两个氯原子指向同一边, 为 2,7-二羟基三蝶烯进一步与之发生亲核取代反应提供了有利的几何构型. 也就是说三聚体的构型有利于成环反应的发生.

进而我们将所得到的三聚体分别和 2,7-二羟基三蝶烯以 1:1(物质的量比)的比例在乙腈中回流, 仍然以 DIPEA 作碱, 反应约 2 d 后进行柱层析分离, 分别以中等的总产率得到了三对含两个氧原子和两个氮原子桥连的杂杯芳烃化合物(Scheme 2).

2.2 三蝶烯衍生的双氮杂双氧杂杯芳烃的结构

由于三蝶烯衍生物三维结构的特点, 其衍生的氧杂杯芳烃和氮杂杯芳烃大环化合物都存在着顺反异构体^[7], 这在以上反应得到的产物中也不例外. 根据极性的差别以及前期工作^[7a,7b]中有关顺反异构体的谱图标准, 我们判断出化合物 **1a**, **2a** 和 **3a** 为顺式, 而化合物 **1b**, **2b** 和 **3b** 为反式. 核磁氢谱显示, 氮杂杯芳烃的反式大环在常温下一般呈扭曲的船式构象, 而反式氧杂杯芳烃化合物常温下一般呈对称的椅式构象. 对于同时含氮原子和氧原子的反式化合物 **3b** 而言, 三蝶烯桥头氢表现出四个不同的质子信号, 并且其中一个质子的化学位移明显向高场移动(δ 3.97), 同时芳环区也更加复杂, 说明在溶液中该化合物与氮杂杯芳烃类似, 表现为扭曲的船式构象(Figure 3). 而对于顺式化合物 **3a**, 其核磁氢谱与类似的氧杂和氮杂杯芳烃均不同, 三蝶烯桥头氢表现

图 1 三蝶烯衍生的双氮杂双氧杂杯芳烃的结构
Figure 1 Structures of the triptycene-derived diazadioxalixarenes

Scheme 1

图2 化合物 **4c** 的晶体结构. (a) 上视图和(b) 侧视图
Figure 2 Crystal structure of **4c**. (a) Top view and (b) side view

为四个不同的信号, 我们推测这是由于氧原子和氮原子的电子效应不同而导致的, 由于这四个质子信号的化学位移比较接近, 并且芳环区质子仍然表现出比较对称的谱峰, 可以推断该顺式大环仍然具有一定的对称性.

通过扩散甲醇到 **3a** 的四氢呋喃溶液, 我们得到了

化合物 **3a** 的单晶结构. X-晶体分析表明, **3a** 在固态下以船式构象存在, 具有 $8.82 \text{ \AA} \times 12.36 \text{ \AA}$ (上沿)和 $6.24 \text{ \AA} \times 8.45 \text{ \AA}$ (下沿)的空穴(Figure 4a). 两个吡啶环所在的平面的夹角为 87.53° , 三蝶烯上两组面对面的苯环平面之间的夹角分别为 42.85° 和 52.02° . 由于氮原子和氧原子的杂化轨道和电子效应不同, 两个吡啶环相对于两个三蝶烯的位置也不同(Figure 4b).

化合物 **2a** 和 **2b** 在核磁氢谱上表现的比较接近(Figure 5). 三蝶烯桥头质子均出现三个信号, 大环的桥头氮原子上的质子只有一个信号, 芳环区的对称性也相近, 只是化学位移不同. 我们推断顺式大环 **2a** 为船式构象, 反式大环 **2b** 为椅式构象. 同样的, 化合物 **1a** 和 **1b** 也表现出类似的情况.

Scheme 2

图3 化合物 **3a**(上)和 **3b**(下)的核磁共振氢谱(300 MHz, DMSO-*d*₆)
 Figure 3 ¹H NMR spectra (300 MHz, DMSO-*d*₆) of **3a** (top) and **3b** (bottom)

2.3 三蝶烯衍生的双氮杂双氧杂杯芳烃的组装

我们在之前工作中发现, 2,7-二氨基三蝶烯与 2,6-二氯-3,5-二氰基吡啶反应得到的四氮杂杯芳烃可以在固

图4 化合物 **3a** 的晶体结构. (a)上视图和(b)侧视图
 Figure 4 Crystal structure of **3a**. (a) Top view and (b) side view

态下通过桥连氮氢原子与氰基之间的多重氢键作用组装成为单壁结构的有机纳米管道(Figures 6a, 6c)^[7c]. 在此我们又考察了类似结构的双氮杂双氧杂大环化合物 **3a** 在固态下的组装结构. 发现当两个氧原子替代了两个氮原子以后, 由于大环空间几何构型的改变, 另外两个

图5 化合物2a(上)和2b(下)的核磁共振氢谱(300 MHz, DMSO- d_6)
Figure 5 ^1H NMR Spectra (300 MHz, DMSO- d_6) of 2a (a) and 2b (b)

图6 (a)三蝶烯衍生四氮杂杯芳烃的分子结构以及通过八氢键组装成的四聚体的晶体结构, 虚线表示分子间 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ 氢键. (b) 3a 分子内的 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用. (c)三蝶烯衍生四氮杂杯芳烃组装形成的纳米管道. (d)化合物 3a 的晶体堆积

Figure 6 (a) Molecular structure of triptycene-derived tetra- NH -bridged azacalixarenes and crystal structure of their tetramer through eight hydrogen bonding interactions. Dashed lines denote the intermolecular $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ hydrogen bonds. (b) The $\pi\cdots\pi$ stacking interaction modes among 3a molecules. (c) Crystal packing of triptycene-derived tetra- NH -bridged azacalixarene represented the formation of nanotubes. (d) Crystal packing of 3a

没有被替代的桥连氮氢原子也不再参与氢键作用, 即原来的氢键链被破坏, 取而代之的分子间主要的作用力为一个主体分子的两个吡啶环和另外一个主体分子中三蝶烯上朝向外侧的两个苯环之间的面对面 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用, 其中两个相互作用的芳香环中心距离分别为 3.76 Å 和 3.85 Å (Figure 6b). 由于分子间作用力的不同, 导致化合物 3a 在固态下的组装不再是规整有序的管道结构, 而变得相对杂乱无序(Figure 6d).

对于同样含有两个桥连氮氢原子和两个氰基的三聚体 4c, 我们同样研究了其分子间在固态下是否存在与三蝶烯衍生的四氮杂杯芳烃固态下出现的双重氢键链 (Figure 6a) 相类似的作用. 结果发现, 在该分子中由于氯原子的存在, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 氢键作用占主导地位, 由此产生的几何构象不再利于 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ 的形成. 然而有趣的是三聚体 4c 在固态下仍然形成了管道组装体, 其孔径为 8.16 Å × 8.95 Å. 在形成管状组装体的过程中, 有两种具有不同方向的层状结构 (A 和 B) 同时形成 (Figure 7), 通过 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 氢键作用 ($d_{\text{H}\cdots\text{Cl}} = 2.87$ Å, $\theta_{\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}} = 149.31^\circ$)、 $\pi\cdots\pi$ ($d_{\pi\cdots\pi} = 3.67$ Å) 堆积和 $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ ($d_{\text{C}-\text{H}\cdots\pi} = 2.86$ Å) 的相互作用, 层状结构以 ABAB 的方式相互交错堆叠形成三维多孔管道结构 (Figure 7).

图7 化合物 4c 的晶体堆积. (a) c-轴观察图和 (b) a-轴观察图

Figure 7 Crystal packing of 4c viewed along the c-axis (top) and a-axis (bottom)

3 结论

通过三蝶烯片断与三个芳环片断的 $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ 反应, 设计合成了三对三蝶烯衍生的双氮杂双氧杂杯芳烃大环主体化合物. 由三聚体 4c 的单晶结构说明三聚体具有预组织的作用, 其构型有利于成环反应的进行. 通过核磁谱以及 X 射线单晶衍射研究发现, 该类大环化合物在溶液中和固态下的构象保持一致, 顺式异构体都以船式构象存在, 而不同的反式异构体则分别以椅式或者扭曲船式的构象存在.

此外, 我们还研究了同样含有桥连氮氢原子和氰基的大环化合物 3a 以及三聚体 4c 在固态下的组装行为,

与三蝶烯衍生的四氮杂杯芳烃在固体下形成双重 $N-H\cdots N$ 氢键链进而组装成纳米管道相比, 化合物 **3a** 和 **4c** 分子间主要以面对面 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用和 $C-H\cdots Cl$ 氢键作用为主要作用力, 因此其组装模式也与前者不同. 有趣的是, 化合物 **4c** 在固态下仍然可以通过 $C-H\cdots Cl$ 氢键作用、 $\pi\cdots\pi$ 堆积和 $C-H\cdots\pi$ 等的相互作用组装成为孔径约 $8.16\text{ \AA}\times 8.95\text{ \AA}$ 的有机纳米管道结构.

4 实验部分

4.1 大环 **1a** 及 **1b** 的合成

将含有 2,7-二羟基三蝶烯(57 mg, 0.2 mmol)、三聚体 **4a** (116 mg, 0.2 mmol) 和二异丙基乙基胺(DIPEA) (64 mg, 0.5 mmol) 的乙腈溶液(30 mL)在氩气保护下加热回流反应 3 d. 混合物旋掉溶剂, 粗产物经硅胶柱(eluent: 1 : 100, ethyl acetate/dichloromethane, 体积比)纯化得白色固体 **1a** (59 mg, 37%) 和 **1b** (51 mg, 32%).

1a: m.p. > 300 °C; 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.50 (s, 2H), 5.51 (s, 1H), 5.62 (s, 1H), 6.89 (d, $J=1.6$ Hz, 2H), 6.97~7.04 (m, 8H), 7.14~7.18 (m, 4H), 7.31 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.50~7.53 (m, 2H), 10.45 (s, 2H); MALDI TOF-MS m/z : 793.2 ($M+H^+$), 815.2 ($M+Na^+$). Anal. calcd for $C_{46}H_{26}Cl_2N_8O_2\cdot H_2O$: C 68.07, H 3.48, N 13.81; found C 67.88, H 3.67, N 13.72.

1b: m.p. > 300 °C; 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.42 (s, 1H), 5.52 (s, 1H), 5.54 (s, 1H), 5.92 (s, 1H), 6.70~6.79 (m, 2H), 6.84~6.89 (m, 2H), 6.98~7.04 (m, 4H), 7.17~7.21 (m, 4H), 7.25 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.39~7.46 (m, 6H), 10.09 (s, 1H), 10.70 (s, 1H); MALDI TOF-MS: m/z : 793.3 ($M+H^+$), 815.3 ($M+Na^+$). Anal. calcd for $C_{46}H_{26}Cl_2N_8O_2$: C 69.61, H 3.30, N 14.12; found C 69.52, H 3.56, N 14.07.

4.2 大环 **2a** 及 **2b** 的合成

将含有 2,7-二羟基三蝶烯(57 mg, 0.2 mmol)、三聚体 **4b** (130 mg, 0.2 mmol) 和二异丙基乙基胺(DIPEA) (64 mg, 0.5 mmol) 的乙腈溶液(30 mL)在氩气保护下加热回流反应 4 d. 混合物旋掉溶剂, 粗产物经硅胶柱(eluent: dichloromethane)纯化得浅黄色固体 **2a** (47 mg, 26%) 和 **2b** (38 mg, 21%).

2a: m.p. > 300 °C; 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.33 (s, 1H), 5.36 (s, 1H), 5.44 (s, 2H), 6.74~6.78 (m, 4H), 6.89 (dd, $J=7.6, 1.5$ Hz, 2H), 6.98~7.01 (m, 2H), 7.03~7.06 (m, 2H), 7.13~7.16 (m, 4H), 7.30~7.40 (m, 8H), 9.08 (s, 2H), 9.75 (s, 2H); MALDI TOF-MS m/z : 883.3 ($M+H^+-O\cdot$), 867.4 ($M+H^+-2O\cdot$). Anal. calcd for $C_{52}H_{30}N_6O_{10}$: C 69.49, H 3.36, N 9.35; found C 69.17, H 3.45, N 9.12.

2b: m.p. > 300 °C; 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ :

5.28 (s, 1H), 5.41 (s, 1H), 5.48 (s, 2H), 6.32 (dd, $J=7.9, 1.8$ Hz, 2H), 6.79 (dd, $J=7.8, 1.6$ Hz, 2H), 7.04 (s, 2H), 7.08 (d, $J=1.6$ Hz, 2H), 7.25 (s, 2H), 7.28~7.32 (m, 4H), 7.35~7.41 (m, 8H), 9.10 (s, 2H), 9.87 (s, 2H); MALDI TOF-MS m/z : 898.2 (M^+). Anal. calcd for $C_{52}H_{30}N_6O_{10}$: C 69.49, H 3.36, N 9.35; found C 69.22, H 3.51, N 9.28.

4.3 大环 **3a** 及 **3b** 的合成

将含有 2,7-二羟基三蝶烯(57 mg, 0.2 mmol)、三聚体 **4c** (121 mg, 0.2 mmol) 和二异丙基乙基胺(DIPEA) (64 mg, 0.5 mmol) 的乙腈溶液(30 mL)在氩气保护下加热回流反应 2 d. 混合物旋掉溶剂, 粗产物经硅胶柱(eluent: 1 : 60 ethyl acetate/dichloromethane, 体积比)纯化得白色固体 **3a** (53 mg, 32%) 和 **3b** (39 mg, 24%).

3a: m.p. > 300 °C; 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.44 (s, 1H), 5.49 (s, 1H), 5.51 (s, 1H), 5.64 (s, 1H), 6.98~7.04 (m, 4H), 7.08~7.11 (m, 4H), 7.17~7.22 (m, 4H), 7.35 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.38~7.42 (m, 2H), 7.44~7.48 (m, 2H), 7.57 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 8.58 (s, 2H), 9.81 (s, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 52.1, 53.3, 53.8, 116.6, 117.6, 120.9, 121.9, 123.5, 123.8, 124.7, 125.7, 134.8, 136.4, 140.7, 142.2, 145.2, 145.6, 146.7, 150.6, 155.5, 157.7; MALDI TOF-MS m/z : 843.3 ($M+Na^+$), 859.2 ($M+K^+$). Anal. calcd for $C_{54}H_{28}N_8O_2\cdot H_2O$: C 77.32, H 3.60, N 13.36; found C 77.17, H 3.59, N 13.28.

3b: m.p. > 300 °C; 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.97 (s, 1H), 5.46 (s, 1H), 5.81 (s, 1H), 6.18 (s, 1H), 6.96 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.10~7.19 (m, 3H), 7.28 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.57 (s, 4H), 7.66~7.72 (m, 1H), 7.73 (s, 2H), 8.06 (d, $J=5.8$ Hz, 1H), 8.32 (s, 2H), 8.79 (s, 2H), 9.51 (s, 2H). MALDI TOF-MS m/z : 821.4 ($M+H^+$), 843.3 ($M+Na^+$). Anal. calcd for $C_{54}H_{28}N_8O_2$: C 79.01, H 3.44, N 13.65; found C 79.22, H 3.51, N 13.47.

References

- [1] Morohashi, N.; Narumi, F.; Iki, N.; Hattori, T.; Miyano, S. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5291.
- [2] (a) Tsue, H.; Ishibashi, K.; Tamura, R. In *Heterocyclic Supramolecules I*, Vol. 17, Ed.: Matsumoto, K., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2008**, p. 73; (b) Wang, M.-X. *Chem. Commun.* **2008**, 4541; (c) Wang, M.-X. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *45*, 182.
- [3] (a) Yao, B.; Wang, Z. L.; Zhang, H.; Wang, D. X.; Zhao, L.; Wang, M. X. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3336; (b) Wang, Z. L.; Zhao, L.; Wang, M. X. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1472; (c) Vicente, A. I.; Caio, J. M.; Sardinha, J.; Moiteiro, C.; Delgado, R.; Felix, V. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 670; (d) Touil, M.; Elhabiri, M.; Lachkar, M.; Siri, O. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1914; (e) Wang, L. X.; Wang, D. X.; Huang, Z. T.; Wang, M. X. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 741.
- [4] Maes, W.; Dehaen, W. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2393.
- [5] (a) Van Rossom, W.; Caers, J.; Robeyns, K.; Van Meervelt, L.; Maes, W.; Dehaen, W. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2791; (b) Li, S.; Fa, S. X.; Wang, Q. Q.; Wang, D. X.; Wang, M. X. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1860; (c) Kong, L. W.; Ma, M. L.; Wu, L. C.; Zhao, X. L.; Guo, F.; Jiang, B.; Wen, K. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5625; (d) Zhu, Y. P.; Yuan, J. J.; Li, Y. T.; Gao, M.; Cao, L. P.; Ding, J. Y.; Wu, A. X.

- Synlett* **2011**, 52; (e) Yang, F.; Yan, L.; Ma, K.; Yang, L.; Li, J.; Chen, L.; You, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1109; (f) Ma, M.-L.; Wang, H.-X.; Li, X.-Y.; Liu, L.-Q.; Jin, H.-S.; Wen, K. *Tetrahedron* **2009**, 65, 300; (g) Li, M.; Ma, M.-L.; Li, X.-Y.; Wen, K. *Tetrahedron* **2009**, 65, 4639; (h) Ma, M.-L.; Li, X.-Y.; Wen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8338.
- [6] (a) Zhu, X.-Z.; Chen, C.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13158; (b) Zong, Q.-S.; Chen, C.-F. *Org. Lett.* **2006**, 8, 211; (c) Han, T.; Chen, C.-F. *Org. Lett.* **2006**, 8, 1069; (d) Zhu, X.-Z.; Chen, C.-F. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5603; (e) Jiang, Y.; Zhu, X.-Z.; Chen, C.-F. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 14285; (f) Su, Y.-S.; Liu, J.-W.; Jiang, Y.; Chen, C.-F. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5603; (g) Chen, C.-F. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1674; (h) Jiang, Y.; Chen, C.-F. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 32, 6377.
- [7] (a) Zhang, C.; Chen, C.-F. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3880; (b) Xue, M.; Chen, C. F. *Org. Lett.* **2009**, 11, 5294; (c) Xue, M.; Chen, C.-F. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2318; (d) Hu, S.-Z.; Chen, C.-F. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 5423.
- [8] (a) Wu, J. C.; Wang, D. X.; Huang, Z. T.; Wang, M. X. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 7209; (b) Katz, J. L.; Tschaen, B. A. *Org. Lett.* **2010**, 12, 4300; (c) Bizier, N. P.; Vernamonti, J. P.; Katz, J. L. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2303; (d) Hu, S.-Z.; Chen, C.-F. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 5838; (e) Yuan, J.; Zhu, Y.; Lian, M.; Gao, Q.; Liu, M.; Jia, F.; Wu, A. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 1222.

(Cheng, F.)