分子内氢键促进的大环合成：动力学和热力学控制途径

张丹维 黎占亭*

(复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 氢键诱导的线性芳酰胺寡聚体骨架可以采取折叠、螺旋、直线或“之”字型构象。这一结构预组织特征可以被应用于促进大环的合成。在芳酰胺骨架的两端引入适当反应基团，骨架的预组装构象可以诱导它们形成不同的空间取向和距离。当成环反应涉及到不可逆共价键、碳-金属键或配位键的形成时，前体的结构预组织构象可以促进目标大环形成的产率。当成环反应涉及亚胺及腙等可逆共价键时，在反应达到热力学平衡后，可以高产率或定量地形成大环。

关键词 氢键；大环；芳香酰胺；亚胺；动力学控制反应；热力学控制反应

Intramolecular Hydrogen Bonding-Promoted Formation of Macrocycles: Dynamical and Thermodynamic Control Approaches

Zhang, Danwei Li, Zhanting*

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Hydrogen bonding-induced aromatic amide oligomers may adopt folded, helical, extended or zigzag conformations. This feature of structural preorganization can be utilized to promote the formation of macrocycles. When reactive groups are introduced at the ends of the aromatic amide backbones, the preorganization of the backbones may induce them to adopt discrete required spatial orientations. When macrocyclization concerns the formation of irreversible covalent, carbon-metal and coordination bonds, preorganization may facilitate the formation of specifically designed macrocycles. When macrocyclization involves the formation of reversible covalent bonds such as imine and hydrazone, rationally designed macrocycles may be produced in high or even quantitative yields after the reactions achieve equilibrium and are controlled thermodynamically.

Keywords hydrogen bonding; macrocycle; aromatic amide; imine; dynamically controlled reaction; thermodynamically controlled reaction

环状化合物代表一类重要的有机分子结构形式。很多天然产物包括环肽等都是单环、双环乃至多环体系，而合成的大环如冠醚、穴醚及各种环番等是分子识别和超分子化学研究的一类非常重要的主体体系^[1]。因此，环状化合物的合成一直是有机合成化学的一个重要研究领域。环状化合物的形成始终面临着线性副产物的竞争。尽管小环分子(3~6个原子)的合成可以达到较高的产率，但更大环的形成与线性副产物相比，则是一个熵不利的过程，并且随着环体积的增加，这种熵不利效应进一步增强，环化产率也逐渐降低。为了提高成环的效率，化学家发展出了高度稀释^[2,3]，模板^[4-6]及结构预组织^[7,8]等策略，从而能合成出原子数目较多的大环化合物。但是，发展新的高效的构筑大环的方法仍然是合成

化学的一个挑战性课题^[9-17]。

在上述三种提高大环合成效率的策略中，高度稀释方法通过降低分子间反应的几率提高分子内反应成环的产率，而模板策略通过络合作用诱导线性成环前体的两个反应位点相互靠近提高成环的产率，结构预组织策略则是控制单体的几何形状或构象，使得最后一步成环前体自发形成折叠构象，从而促进大环结构的产生。结构预组织策略成功的关键是线性前体采取折叠的构象，诱导促进两个反应位点在空间上相互接近反应成环^[15-17]。当成环形成的共价键为不可逆共价键时，反应受动力学控制。通过上述策略可以提高大环产物的产率，但不能完全抑制线性副产物的产生。若最后成环步骤涉及可逆共价键的形成，如果反应时间足够长，在反

* E-mail: ztli@fudan.edu.cn

Received July 24, 2012; revised August 28, 2012; published online September 4, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20974118, 21172042).

国家自然科学基金(Nos. 20974118, 21172042)资助项目。

应达到平衡后整个反应体系的产物比例受热力学控制,此为动态共价键反应的典型特征^[18,19].当目标大环产物的稳定性明显高于其它副产物时,有可能选择性的得到目标产物.但无论成环反应是受动力学还是热力学控制,设计适当的前体是成功的关键.

在过去的十多年中,通过分子内非共价键力诱导线性分子形成特定的折叠或螺旋构象已经取得很大进展^[20,21].氢键诱导的芳酰胺折叠结构即代表了一类重要的人工二级结构形式^[22~33].通过改变芳环上酰胺和氢键受体的位置,这类分子骨架可以形成折叠、螺旋^[16]、扩展^[34]及“之”字形^[35,36]的构象.由于其侧链及端基都可以方便的修饰,基于这类分子骨架可以设计很多不同类型的受体分子^[37~42],用于识别中性及离子型的客体,其骨架的堆积作用可以用于组装新的囊泡^[43,44],凝胶^[45~47]及超分子液晶等^[48,49],利用其分子内氢键的可逆破坏和恢复还可以调控大分子的宏观力学性能^[50]及用于调控分子梭的动力学过程^[51,52]等.近年来,这类分子骨架的结构预组装特征也被广泛应用到大环化合物的合成中,本文将主要介绍本课题组取得的相关研究进展.

1 基于碳-金属键或配位键合成大环

在氢键介质的线性芳酰胺衍生物两端引入炔基或吡啶,可以通过与铂、钯等过渡金属形成碳-金属键或配位键构筑相应金属环番.例如,在二乙胺和碘化亚铜存在下,相应的氢键介质的芳酰胺“U”-型二炔前体与 *trans*-Pt(PEt₃)₂Cl₂ 在二氯甲烷中反应,可以形成金属环番 **1a~1c**,产率分别为 20%, 15%和 18%^[53,54].控制反应表明,当芳酰胺骨架不存在分子内氢键时,相应前体不能形成类似的金属环番,表明前体中分子内氢键诱导二炔采取同向排列,从而促进环番的产生.改变取代基位

置,可以制备两端引入炔基和吡啶的直线型前体.它们与 Pd(dppp)(Tf)₂ 或 Pt(dppp)(Tf)₂ 在二氯甲烷中反应,可以分别形成三角型金属环番 **2** 和方形金属环番 **3a, 3b**,产率分别为 15%, 70%和 40%^[55].

2 基于 1,3-偶极环加成反应合成大环

在碘化亚铜和 DIPEA 存在下,上述二炔基衍生物还可以与相应的“U”-型的二叠氮前体在二氯甲烷和乙腈中发生 1,3-偶极环加成反应,形成二三氮唑环番 **4~7**,产率分别为 20%, 82%, 85%和 25%^[56].尽管环番 **4** 体积最小,其产率最低,表明前体的分子内氢键诱导其形成预组装构象,从而促进大环 **5~7** 的形成.尽管大环 **7** 的产率相对较低,当把其二叠氮前体中间的甲氧基水解为羟基时,该羟基衍生物二叠氮前体与相应二炔在同样条件下反应,只能形成微量的类似大环(质谱验证),但该大环产物由于产率太低不能分离纯化.这一结果也说明前体连续的分子内氢键诱导其产生预组装构象促进大环形成的重要性.

3 通过形成酰胺键合成大环

1996 年, Kim 等^[57]报道在甲苯中从间-苯二甲酰氯和间-苯二胺反应制备酰胺大环.这一反应即使在高度稀释条件下,以氯化钙的钙离子为模版,反应也不具备选择性.质谱显示,这一反应形成了 6~20 个苯环的芳酰胺大环 **8** ($n=1\sim7$),而六芳环大环的产率在 4%~11%.为了提高成环产物产率,其它一些芳酰胺大环的形成也是在高度稀释条件下进行的^[58,59].

Gong 等^[60]报道,在两个单体的 4,6-位引入两个烷氧基氢键受体,二者在二氯甲烷中反应不需要高度稀释条件,即可以选择性地制备六芳环酰胺大环 **9a~9d**,产

率达到 69%~82%。很明显, 这样一个多步反应成环前形成的线性六聚体中间体通过连续的分子内氢键诱导产生了螺旋构象, 拉近了端基酰氯和氨基的距离, 极大

地促进了六苯环酰胺大环的选择性合成。这一螺旋构象不但降低了线性寡聚物形成的可能性, 而且也抑制了体积更大的环状结构的产生。进一步修饰前体结构, Yuan

和 Gong 等^[61-63]合成了一系列体积更大的酰胺大环. 即使并入二十个苯环的超大环, 仍能达到 81% 的高产率.

在剧烈反应条件下, 芳香氨基酸可以直接脱水形成不同的酰胺大环. 分子内氢键的存在也可以提高这些大环的产率. 例如 Huc 等^[64]报道在氯化锂和三苯基膦存在下, 相应的喹啉氨基酸在吡啶和 *N*-甲基吡咯烷酮中加热 100 °C 反应, 可以形成三喹啉和四喹啉酰胺大环 **10a** 和 **10b**, 总产率在 20%. Jiang 等^[65]报道在二氯三苯基膦存在下, 相应喹啉氨基酸在 THF 中回流缩合, 也可以形成四喹啉大环 **11a** 和 **11b**, 产率为 46% 和 53%. Zeng 等^[66]发现在 BOP 和 DIEA 存在下, 相应的线性五聚体氨基酸前体在二氯甲烷中发生分子内缩合可以形成五聚体酰胺大环 **12a**, 产率为 62%. 在类似反应条件下, 氟代五聚体前体分子内缩合可以形成 **12b**, 产率为 11%^[67]. 以同

样方式, 吡啶酮酰胺大环 **12c** 也可以 10%~26% 的产率制备^[68].

我们小组发现, 在氯仿中在三乙胺存在下, 从相应的二胺和二酰胺反应, 可以形成六聚体大环 **13a** 和 **13b** 或四聚体大环 **13c**, 产率都在 40%~45%^[69]. 而吡啶-2,6-二甲酰氯和 2-氟-1,3-苯二胺反应则同时得到 1+1, 2+2 和 3+3 成环产物 **14a**~**14c** 的混合物, 总产量在 80% 左右. 这些反应形成大环的产率都较 **9a**~**9d** 等低, 一个可能的原因是这些大环的分子内氢键都处于折叠结构的内侧, 可能不利于成环而有利于线性分子的形成. 作为比较, 我们还合成了折叠体前体 **15a** 和 **15b**, 发现它们与 2-氟-苯-1,3-二甲酰氯及吡啶-2,6-二甲酰氯的反应可以 55% 和 54% 的产率形成 **13a** 和 **15b**.

4 通过形成亚胺和腙键合成大环

上述不同类型的反应成环都形成不可逆共价键, 碳-金属键或配位键。由于反应是动力学控制的, 尽管这些反应可以达到很高的产率, 但不能选择性地形成大环产物。我们推测, 结合氢键诱导的芳香酰胺骨架结构预组织特征和动态共价键化学反应的热力学控制特征, 有可能发展出更高效的方法, 合成结构复杂的大环分子体系。为了验证这一设想, 我们首先合成了化合物 **16** 和 **17**, 通过形成可逆亚胺键构筑大环 **18**^[70]。晶体结构显示, 这两个化合物的两个醛基和氨基距离非常接近。¹H NMR 跟踪表明, 在氘代氯仿中二者反应首先形成复杂的产物, 但随着反应时间的延长, ¹H NMR 中复杂的信号逐渐转变为一组信号, 其强度最后达到稳定, 表明反

应已经达到热力学平衡, 最初形成的其它亚胺产物已经转化为二亚胺大环 **18**。反应结束后, 除去溶剂, 即可得到纯度较高的大环 **18**, 其结构得到晶体结构分析验证。并且 **18** 的两个亚胺基团之间的距离与两个前体中两个反应位点间的距离接近, 表明 **18** 的形成没有降低其分子内氢键的稳定性。这些结果也表明, 大环 **18** 的稳定性比其它任何的大环和线性副产物都高得多, 因此其在反应达到热力学平衡后可以选择性的形成。该反应不需要除去形成的水即可几乎定量的形成 **18**, 进一步说明大环 **18** 的高度稳定性。

进一步, 我们又合成了一系列氢键诱导的结构预组装前体, 这些前体自身缩合, 或与结构匹配的其它单体缩合, 可以几乎定量的形成不同的单环, 双环及三环分

子 **19**~**22** 等^[70-72]。尽管这些大环分子的形成涉及到两个至八个亚胺键的形成, 不需除去反应中生成的水, 反应达到平衡后仍能够选择性的得到大环结构, 充分显示出前体结构预组织诱导形成目标大环及促进其稳定性的作用。用间-苯三甲醛取代三羟基-间-苯三甲醛反应, 则不能形成类似 **21** 的双环结构, 表明三个羟基形成的分子内氢键对于稳定大环结构也起到重要作用。大环 **22** 的单体氨基和醛基呈 120° 夹角, 因此三个单体缩合可以形成一个环结构。大环 **19** 和 **22** 的前体氨基用 Boc 保护, 在 TFA 存在下脱 Boc 反应成环。大环 **20b**, **20c** 和 **21** 具有较大的平面体积, 具有较大的堆积倾向性, 在氘代氯仿及氘代二甲亚砜中其 ^1H NMR 谱图分辨率很低, 它们的结构主要通过质谱, 红外及 TLC 等验证。

大环 **23** 的一个前体中间苯环上的两个甲基不形成分子内氢键, 结构预组织特征弱化, 这一大环的分离产率为 65%^[70]。反应达到平衡后粗产物的 ^1H NMR 显示有多个产物形成, 在不存在酸的情况下主产物大环 **23** 可以通过重结晶纯化。大环 **24** 的形成涉及四个亚胺键的

形成, 产率为 91%^[70]。比较 **21** 和 **24** 的结果显示, 双环结构具有更高的稳定性, 第一个环形成可能也产生预组织效应, 促进第二个环的产生, 一旦形成二者相互稳定。大环 **25** 的骨架与 **22** 类似, 相应前体在 TFA 存在下去保护缩合形成三个脲键定量形成大环结构。这一反应达到平衡需要的时间较 **22** 更短。大环 **25** 稳定性很高, 在酸存在下在水中搅拌 24 h 也不分解。大环 **26a** 和 **26b** 由相应二醛和二单酰肼在氯仿和 DMSO 中反应定量产生^[73]。由于相应的二单酰肼不需要 Boc 保护, 这一反应不需要酸催化, 在 20 h 后可以达到反应平衡。

当把两个成环单体并入到一个分子中, 相应的双头基前体也可以缩合成环, 形成一个双层结构。连接链可以是柔性的脂肪链, 也可以是刚性较大的芳基片段。基于这一策略, 我们合成了双环 **27a**~**27d**^[72,74]。详细的 ^1H NMR 研究表明, 这一双环结构中两个大环以相反的方向定位。当在连接链中引入手性片段时, 可以选择性地形成单一手性异构体 **27d**^[74]。这类双层结构的羰基都朝向环的内侧, 因此可以通过分子间氢键络合线性铵或双

铵分子, 形成独特的拟轮烷络合物^[72]. 大环和双环内的亚胺可以被氰基硼氢化钠定量还原为胺, 其质子化或全部甲基化后形成的正离子双环结构是一类新的两亲性分子, 在氯仿中可以形成反相囊泡^[75]. 在环三藜芦醇骨架上引入三个单体, 在 TFA 存在下可以选择性地形成胶囊型大环 **28a** 和 **28b**^[76]. 这类胶囊分子在氯仿等低极性溶剂中可以包结 C_{60} 和 C_{70} , 形成稳定的 1:1 的络合物.

2 结论

氢键诱导的线性芳香酰胺骨架可以形成多种不同

的预组织构象, 在其两端引入适当的反应位点后, 芳酰胺骨架可以诱导其相互接近, 采取特定的夹角, 同向排列或反向排列等. 当这一结构预组织特征应用于构筑大环时, 可以产生不同的环结构. 对于形成不可逆共价键, 反应受动力学控制时, 结构预组织特征可以显著提高特定大环形成的产率. 而当反应形成可逆共价键, 反应受热力学控制时, 结构预组织特征能够提高特定大环的稳定性, 当目标大环的稳定性明显高于其它产物时, 在反应达到平衡后可以选择性地形成特定大环. 由于线性芳酰胺骨架易于合成和修饰, 利用其结构预组织特征, 可以合成很多内径达到纳米尺度的大环. 目前, 这些大环

在分子识别及有序组装体构筑方面已经得到很多应用。

通过改变取代基的位置, 可以控制芳酰胺大环的酰胺羰基或氨基定位于穴的内侧。它们分别是强的氢键受体和供体。由于穴的内径可以很好的控制, 理论上这些大环可以通过分子间氢键络合很多不同的客体分子。由于这些大环骨架具有很强的堆积倾向性, 引入适当的侧链调节其溶解性, 有可能在极性溶剂中形成管状组装体^[77]。进一步地把大环结构嵌入到膜内, 有可能通过其强的堆积作用形成不同尺度的跨膜通道^[78], 输送生物活性的离子, 小分子及生物大分子等。而内穴很大的大环也可能作为单分子纳米微反应器, 控制多组分反应的选择性或促进特殊环状或线性分子的形成等。就利用可逆共价键构筑大环而言, 目前只有亚胺键得到广泛应用, 考虑到双硫键在稳定肽和蛋白质高级结构中的重要性, 利用这一可逆共价键有可能形成一些结构独特的半刚性大环。预计未来会在这几个方面取得新的进展。

References

- [1] Gale, P. A.; Steed, J. W. *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [2] Dietrich, B.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P.; Blanzat, J. *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1629.
- [3] Rossa, L.; Vogtle, F. *Top. Curr. Chem.* **1983**, *113*, 1.
- [4] Gokel, G. W.; Cram, D. J.; Liotta, C. L.; Harris, H. P.; Cook, F. L. *Org. Synth.* **1988**, *6*, 301.
- [5] Gerbeleu, N. V.; Arion, V. B.; Burgess, J. *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [6] Diederich, F.; Stang, P. J. *Templated Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [7] Reinhoudt, D. N.; Dijkstra, P. J. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 477.
- [8] Cram, D. J.; Cram, J. M. *Container Molecules and Their Guests*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**, p. 39.
- [9] Wang, M.-X. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 182.
- [10] Chen, C.-F. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1674.
- [11] Zhang, J. Q.; Jia, C. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 1142 (in Chinese).
(张家强, 贾春阳, 有机化学 **2010**, *30*, 1142.)
- [12] Han, Y.-F.; Jia, W.-G.; Yu, W.-B.; Jin, G.-X. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3419.
- [13] Cheng, X.-H.; Ju, X.-P.; Hoeger, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, *26*, 733 (in Chinese).
(程晓红, 鞠秀萍, 有机化学, **2006**, *26*, 733.)
- [14] Diederich, F.; Stang, P. J.; Tykwinski, R. R. *Modern Supramolecular Chemistry Strategies for Macrocyclic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [15] Zhao, X.; Li, Z.-T. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1601.
- [16] Li, Z.-T.; Hou, J.-L.; Li, C. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1343.
- [17] Gong, B. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1376.
- [18] Reek, J. N. H.; Otto, S. *Dynamic Combinatorial Chemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2010**.
- [19] Mastalerz, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5042.
- [20] Hecht, S.; Huc, I. *Foldamers: Structure, Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [21] Hill, D. J.; Mio, M. J.; Prince, R. B.; Hughes, T. S.; Moore, J. S. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893.
- [22] Gong, B. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4336.
- [23] Huc, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 17.
- [24] Guichard, G.; Huc, I. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5933.
- [25] Gan, Q.; Wang, Y.; Jiang, H. *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 1293.
- [26] Wang, Y.; Gan, Q.; Jiang, H. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2011**, *32*, 1928.
- [27] Prabhakaran, P.; Priya, G.; Sanjayan, G. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 4006.
- [28] Li, Z.-T.; Zhang, K.-D.; Shi, Z.-M.; Wang, L.; Zhou, C.; Lu, B.-Y. *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 965.
- [29] Zhu, Y.-Y.; Wang, G.-T.; Li, Z.-T. *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 1266.
- [30] Li, Z.-T. *Prog. Chem.* **2011**, *23*, 1 (in Chinese).
(黎占亭, 化学进展, **2011**, *23*, 1.)
- [31] Li, C.-Z.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T.; Gao, X.; Wang, Q.-R. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 188 (in Chinese).
(李昌治, 蒋锡夔, 黎占亭, 高翔, 王全瑞, 有机化学, **2007**, *27*, 188.)
- [32] Li, Z.-T.; Hou, J.-L.; Li, C.; Yi, H.-P. *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 766.
- [33] Zhang, D.-W.; Zhao, X.; Hou, J.-L.; Li, Z.-T. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5271.
- [34] Wu, Z.-Q.; Jiang, X.-K.; Zhu, S.-Z.; Li, Z.-T. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 229.
- [35] Zhu, J.; Wang, X.-Z.; Chen, Y.-Q.; Jiang, X.-K.; Chen, X.-Z.; Li, Z.-T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6221.
- [36] Zhu, J.; Lin, J.-B.; Xu, Y.-X.; Shao, X.-B.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12307.
- [37] Hou, J.-L.; Shao, X.-B.; Chen, G.-J.; Zhou, Y.-X.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12386.
- [38] Wu, Z.-Q.; Shao, X.-B.; Li, C.; Hou, J.-L.; Wang, K.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17460.
- [39] Li, C.; Ren, S.-F.; Hou, J.-L.; Yi, H.-P.; Zhu, S.-Z.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5725.
- [40] Hou, J.-L.; Yi, H.-P.; Shao, X.-B.; Li, C.; Wu, Z.-Q.; Jiang, X.-K.; Wu, L.-Z.; Tung, C.-H.; Li, Z.-T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 796.
- [41] Zhu, J.; Lin, J.-B.; Xu, Y.-X.; Shao, X.-B.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12307.
- [42] Li, C.; Wang, G.-T.; Yi, H.-P.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T.; Wang, R.-X. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1797.
- [43] Cai, W.; Wang, G.-T.; Xu, Y.-X.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6936.
- [44] Xu, X.-N.; Wang, L.; Li, Z.-T. *Chem. Commun.* **2009**, 6634.
- [45] Cai, W.; Wang, G.-T.; Du, P.; Wang, R.-X.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13450.
- [46] Wang, L.; Xiao, Z.-Y.; Hou, J.-L.; Wang, G.-T.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10544.
- [47] You, L.-Y.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9494.
- [48] X.-Z.-Y.; Hou, J.-L.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T.; Ma, Z. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10182.
- [49] Wang, G.-T.; Zhao, X.; Li, Z.-T. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 48.
- [50] Shi, Z.-M.; Huang, J.; Ma, Z.; Zhao, X.; Guan, Z.; Li, Z.-T. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6185.
- [51] Zhang, K.-D.; Zhao, X.; Wang, G.-T.; Liu, Y.; Zhang, Y.; Lu, H.-J.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 9866.
- [52] Zhang, K.-D.; Zhao, X.; Wang, G.-T.; Liu, Y.; Zhang, Y.; Lu, H.-J.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 4517.
- [53] Zhu, J.; Wang, X.-Z.; Chen, Y.-Q.; Jiang, X.-K.; Chen, X.-Z.; Li, Z.-T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6221.
- [54] Chen, Y.-Q.; Wang, X.-Z.; Shao, X.-B.; Hou, J.-L.; Chen, X.-Z.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 10253.
- [55] Wu, Z.-Q.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8067.

- [56] Zhu, Y.-Y.; Wang, G.-T.; Li, Z.-T. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3243.
- [57] Kim, Y. H.; Calabrese, J.; McEwen, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1545.
- [58] Choi, K.; Hamilton, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10241.
- [59] Kang, S. W.; Gothard, C. M.; Maitra, S.; Atiatul, W.; Nowick, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1486.
- [60] Yuan, L.; Feng, W.; Yamato, K.; Sanford, A. R.; Xu, D.; Guo, H.; Gong, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11120.
- [61] Yang, L.; Zhong, L.; Yamato, K.; Zhang, X.; Feng, W.; Deng, P.; Yuan, L.; Zeng, X. C.; Gong, B. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 729.
- [62] Feng, W.; Yamato, K.; Yang, L.; Ferguson, J. S.; Zhong, L.; Zou, S.; Yuan, L.; Zeng, X. C.; Gong, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2629.
- [63] Yang, Y.; Feng, W.; Hu, J.; Zou, S.; Gao, R.; Yamato, K.; Kline, M.; Cai, Z.; Gao, Y.; Wang, Y.; Li, Y.; Yang, Y.; Yuan, L.; Zeng, X. C.; Gong, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18590.
- [64] Jiang, H.; Léger, J.-M.; Guionneau, P.; Huc, I. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2985.
- [65] Li, F.; Gan, Q.; Xue, L.; Wang, Z.-M.; Jiang, H. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2367.
- [66] Qin, B.; Chen, X.; Fang, X.; Shu, Y.; Yip, Y. K.; Yan, Y.; Pan, S.; Ong, W. Q.; Ren, C.; Su, H.; Zeng, H. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5127.
- [67] Qin, B.; Sun, C.; Liu, Y.; Shen, J.; Ye, R.; Zhu, J.; Duan, X.-F.; Zeng, H. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2270.
- [68] Du, Z.; Ren, C.; Ye, R.; Shen, J.; Maurizot, V.; Lu, Y.; Wang, J.; Zeng, H. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12488.
- [69] Zhu, Y.-Y.; Li, C.; Li, G.-Y.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1745.
- [70] Lin, J.-B.; Xu, X.-N.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9403.
- [71] Lin, J.; Wu, J.; Jiang, X.; Li, Z. *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 117.
- [72] Xu, X.-N.; Wang, L.; Lin, J.-B.; Wang, G.-T.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5763.
- [73] Lu, B.-Y.; Sun, G.-J.; Lin, J.-B.; Jiang, X.-K.; Zhao, X.; Li, Z.-T. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3830.
- [74] Xu, X.-N.; Wang, L.; Zhao, X.; Li, Z.-T. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2011**, *32*, 2162.
- [75] Xu, X.-N.; Wang, L.; Li, Z.-T. *Chem. Commun.* **2009**, 6634.
- [76] Wang, L.; Wang, G.-T.; Zhao, X.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3531.
- [77] Zou, S.; He, L.; Zhang, J.; He, Y.; Yuan, L.; Wu, L.; Luo, J.; Wang, Y.; Feng, W. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3584.
- [78] Helsel, A. J.; Brown, A. L.; Yamato, K.; Feng, W.; Yuan, L.; Clements, A. J.; Harding, S. V.; Szabo, G.; Shao, Z.; Gong, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15784.

(Cheng, F.)