

对称四甲基六元瓜环与紫精类化合物的超分子自组装

白 东^a 王 鑫^b 高中政^a 邱胜超^a 陶 朱^a
张建新^c 肖 昕^{*,a}^(a) 贵州省大环化学及超分子化学重点实验室 贵州大学 贵阳 550025)^(b) 安阳工学院化学与环境工程学院 安阳 455000)^(c) 贵州省天然产物化学重点实验室 贵阳 550025)

摘要 选取 3 个两端被不同长度烷基取代的紫精衍生物作为客体分子, 利用紫外-可见吸收光谱、核磁共振技术、等温滴定量热、基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱以及 X 射线单晶衍射技术等表征手段研究其与对称四甲基六元瓜环(TMeQ[6])的超分子自组装, 结果表明这三种紫精衍生物与 TMeQ[6] 之间具有相同的作用模式, 均为客体分子两端的烷基链部分进入到 TMeQ[6] 的空腔内, 主客体以 2 : 1 的作用比形成类似哑铃状的超分子自组装体。

关键词 对称四甲基六元瓜环; 紫精衍生物; 哑铃状; 超分子; 自组装

Supramolecular Self-Assembly between Teteamethyl Cucurbit[6]uril and Alkyl Viologens

Bai, Dong^a Wang, Xin^b Gao, Zhongzheng^a Qiu, Shengchao^a Tao, Zhu^a
Zhang, Jianxin^c Xiao, Xin^{*,a,b}^(a) Key Laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry of Guizhou Province, Guizhou University, Guiyang 550025)^(b) College of Chemistry and Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000)^(c) Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province, Guiyang 550025)

Abstract Three symmetric viologen derivatives bearing aliphatic substituents of variable length were employed as guests, and the supramolecular self-assembly between teteamethyl cucurbit[6]uril (TMeQ[6]) and these viologen derivatives guests has been studied by ¹H NMR spectroscopy, electronic absorption spectroscopy, isothermal titration calorimetry, mass spectrometry and X-ray diffraction methods in details. The experimental results revealed that there are similar interaction models between TMeQ[6] and three viologens guest, the alkyl chains of the guests are located inside the cavity of the TMeQ[6] host, whereas the 4,4'-dipyridyl moieties of the guests remain outside of the portal, forming a 2 : 1 host-guest inclusion complex.

Keywords TMeQ[6]; viologen derivatives; dumbbell shaped; supramolecular; self-assembly

2016 年, 诺贝尔化学奖花落超分子化学领域, 以表彰三位科学家在分子机器设计与合成领域作出的卓越贡献^[1-3], 而作为超分子化学领域主要研究内容之一的超分子自组装^[4-13], 近年来也受到越来越多研究者的关注, 超分子自组装即主客体之间通过非共价键弱相互作用力下自发构筑组装而成的超分子体。瓜环(cucurbit[n]urils)^[14-22]作为一类新型的主体分子, 自

1981 年瓜环家族中第一位成员六元瓜环(Q[6])的结构被表征以来^[23], 由于其特殊的结构(具有亲水性端口和疏水性空腔), 使其在超分子化学领域取得了很大的发展, 但是瓜环的溶解性不好, 即使作为瓜环家族中溶解性较好的七元瓜环(Q[7])在水中的溶解度也仅仅只有 mmol/L 的水平^[24], 这在很大程度上限制了瓜环的应用与发展。近年来, 研究者们逐渐将研究重心转向了聚合

* Corresponding author. E-mail: gyhxxiaoxin@163.com

Received February 18, 2017; revised April 7, 2017; published online April 21, 2017.

Project supported by the High-Level Talents of Guizhou Province (No. 2016-5657) and the Science and Technology Fund of Guizhou Province (Nos. 2016-1030, 2013-2150).

贵州省高层次创新型人才培养计划(No. 2016-5657)和贵州省科学技术基金(Nos. 2016-1030, 2013-2150)资助项目。

度更高的普通瓜环以及改性瓜环,如铰接十三元瓜环(tQ[13])、十四元瓜环(tQ[14])、十五元瓜环(tQ[15])^[25,26]的发现以及系列甲基、羟基、环戊基、环己基取代瓜环的报道^[27~30],使得瓜环在水相及有机相中的溶解性相对于普通瓜环有了明显的提高,而作为改性瓜环之一的对称四甲基六元瓜环(TMeQ[6])(图1),相比于普通Q[6],不仅水溶性明显提高,而且其特殊的椭圆形结构,更是拓展了它在超分子自组装上的应用。

紫精是一类重要的氧化还原剂,早期被广泛应用于除草剂,在生物体系中常用作氧化还原催化剂,同时在电极材料、变色材料等方面也得到了广泛应用。在另一方面,紫精类化合物也是瓜环主客体化学研究中一类很常见的客体分子,甲基紫精就是其中首先被用来考察与Q[7]相互作用的客体分子之一^[31,32],随后,各种类型的紫精衍生物被相继用作客体分子,研究其与普通瓜环以及反式瓜环的超分子自组装^[33~35],但改性瓜环作为主体分子,被引入到紫精类超分子组装体中还鲜有报道,Liu和Kaifer等^[36]分别在液相与固相下探究了环己基六元瓜环与系列烷基取代的紫精衍生物的作用模式,Isaacs研究组^[37]利用六元瓜环二聚体和紫精低聚物相互作用组装出了类似梯状的超分子化合物,因此,本文以改性瓜环TMeQ[6]为主体分子,选择了两端分别连接不同长度烷基链的紫精衍生物:*N,N'*-二丁基-4,4'-联吡啶溴代盐(BV²⁺)、*N,N'*-二戊基-4,4'-联吡啶溴代盐(FV²⁺)、*N,N'*-二己基-4,4'-联吡啶溴代盐(HV²⁺)(图1),并利用紫外-可见吸收光谱、核磁共振技术、等温滴定量热、基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱以及X射线单晶衍射等表征手段探究TMeQ[6]-BV²⁺、TMeQ[6]-FV²⁺、TMeQ[6]-HV²⁺三个体系之间的超分子自组装。

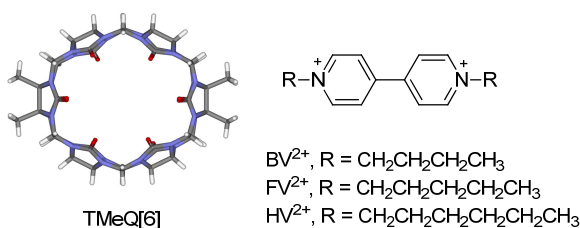


图1 主体TMeQ[6]以及客体BV²⁺、FV²⁺和HV²⁺的分子结构式

Figure 1 Structures of the host TMeQ[6] and guests BV²⁺, FV²⁺ and HV²⁺

1 结果与讨论

1.1 TMeQ[6]与客体相互作用的¹H NMR分析

核磁共振技术是考察主客体相互作用最常用的手段之一,图2列出了TMeQ[6]与FV²⁺、BV²⁺和HV²⁺这三种游离客体相互作用的¹H NMR谱图,对比可知,

这三种客体与TMeQ[6]相互作用后质子共振峰的化学位移的变化基本相似,说明三者的主客体作用模式基本相同。为简略起见,这里以其中TMeQ[6]-FV²⁺体系的¹H NMR谱图作详细说明:在图2中,(I)为游离客体FV²⁺的核磁谱图,(II)和(III)分别为TMeQ[6]-FV²⁺主客体物质的量之比为1:1及2:1时的核磁谱图。相对于游离客体FV²⁺,当向体系中加入TMeQ[6]后,客体FV²⁺烷基链上的质子H_a~H_e的化学位移分别向高场移动了约 δ 0.03、0.54、1.21及0.60。这表明FV²⁺的链状部分穿入到了TMeQ[6]空腔内,受到了瓜环的屏蔽作用,同时吡啶环上靠近N⁺的质子H _{α} 的化学位移向低场发生了明显移动约为 δ 0.24,而质子H _{β} 的化学位移几乎不变。表明客体吡啶环位部分TMeQ[6]坐落于端口外侧,再仔细比较各体系作用的核磁谱图发现,主体TMeQ[6]上各质子峰没有发生裂分,说明TMeQ[6]上的质子处于一个对称环境中。以上这些信息可以推断客体FV²⁺上4,4'-联吡啶两端的两个烷基部分分别进入了两个TMeQ[6]的空腔中,而吡啶环正好处于TMeQ[6]的端口,形成了主客体之比为2:1的哑铃状准轮烷结构。BV²⁺和HV²⁺也组装成了与FV²⁺相类似的哑铃状超分子结构,其主客体包结模式类似于普通Q[6]与紫精类客体分子的相互作用^[38]。

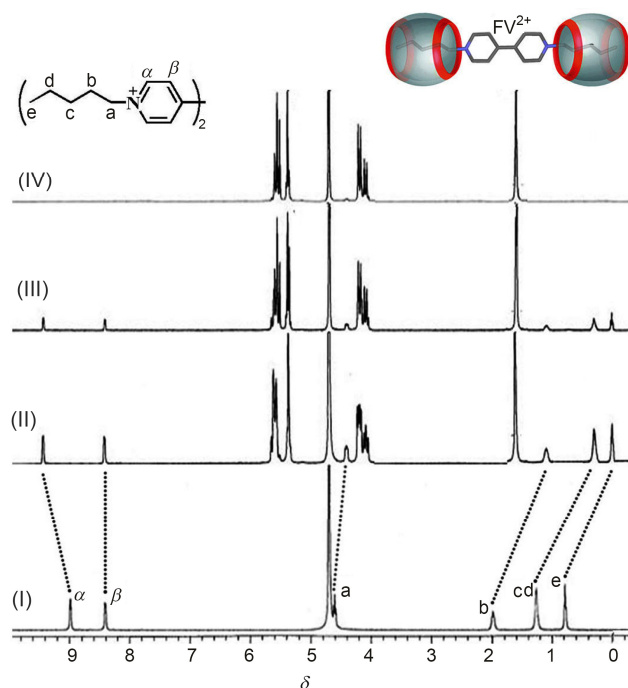


图2 客体FV²⁺与TMeQ[6]的¹H NMR谱图(400 MHz, D₂O)

Figure 2 ¹H NMR spectra (400 MHz, D₂O) of guest FV²⁺ and TMeQ[6]

(I) FV²⁺; (II) TMeQ[6]-FV²⁺: 1:1; (III) TMeQ[6]-FV²⁺: 2:1; (IV) TMeQ[6]

1.2 TMeQ[6]与客体相互作用的 UV-Vis 吸收光谱分析

实验采用摩尔比法考察了 TMeQ[6] 与这三种客体的相互作用, 客体分子 BV^{2+} 、 FV^{2+} 、 HV^{2+} 的最大吸收峰均位于 260 nm 处, 而 TMeQ[6] 在大于 210 nm 的范围内无紫外吸收, 图 3 分别展示了 TMeQ[6]- BV^{2+} 、TMeQ[6]- FV^{2+} 、TMeQ[6]- HV^{2+} 三个体系的紫外吸收光谱随主客体浓度变化的曲线及在波长 260 nm 处随主客体浓度比变化的趋势图. 以 TMeQ[6]- FV^{2+} 体系为例, 由图 3B 可知, 随着 TMeQ[6] 浓度逐渐增大, 体系的紫外吸收强度也逐渐增大, 而当主客体摩尔比接近 2:1 时, 体系的紫外吸收强度趋于平缓, 说明了主客体形成了作用比为 2:1 的包结物.

1.3 等温滴定量热(ITC)分析

等温滴定量热(ITC)是一种监测物质之间相互作用的热力学技术, 以其中一种反应物滴定另一种反应物, 随着滴定剂滴入量的变化, 测量反应体系热力学参数的变化.

在 25 °C 的条件下, 分别对 TMeQ[6]- BV^{2+} 、TMeQ[6]- FV^{2+} 、TMeQ[6]- HV^{2+} 三个体系进行 ITC 测试, 然后对实验测得的反应峰值图和热力学曲线进行处理, 分析得到结合常数(K_a)、主客体作用比(n)、焓变(ΔH)、熵变($T\Delta S$)等热力学参数, 其等温滴定量热图及相关参数列于图 4 及表 2. 数据显示, 这三种主客体的作用比 n 均接近 0.5. 由此可知 TMeQ[6]- BV^{2+} 、TMeQ[6]- FV^{2+} 、TMeQ[6]- HV^{2+} 体系相互配位形成了物质的量比为 2:1 的超分子自组装体结构, 这与 1H NMR、UV-Vis 所得结果相互佐证, 而它们的结合常数 K_a 分别为 1.512×10^6 、 2.188×10^6 、 $1.189 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明主客体之间均形成了稳定的包结物, 且客体烷基链长度的不同对形成的主客体络合物的稳定性影响不大, 三个作用体系中较大的负的焓变值 (-72.18 ± 1.86 , -77.45 ± 3.50 , $-67.43 \pm 4.58 \text{ kJ/mol}$) 及负的熵变值说明主客体络合物的形成主要是焓变引起的.

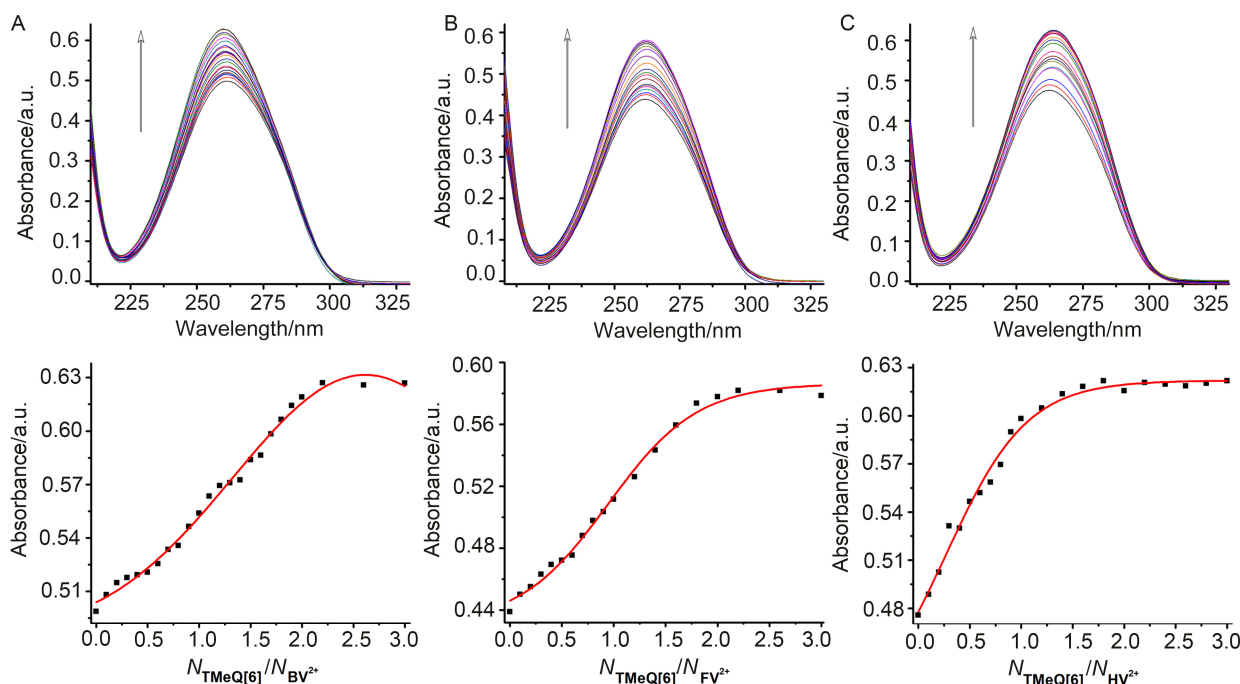


图 3 体系之间随着 TMeQ[6] 浓度的增加, TMeQ[6] 分别与 BV^{2+} (A)、 FV^{2+} (B) 和 HV^{2+} (C) 相互作用的紫外吸收光谱图以及在波长为 260 nm 处与之对应的紫外吸收光谱 A 与 $N_{\text{TMeQ[6]}}/N_{\text{guest}}$ 变化曲线图

Figure 3 Plots of UV spectra of BV^{2+} (A), FV^{2+} (B) and HV^{2+} (C) in the presence of TMeQ[6] with increasing ratio of TMeQ[6] to guest and corresponding A vs. $N_{\text{TMeQ[6]}}/N_{\text{guest}}$ curves at 260 nm

表 1 在 25 °C 下水溶液中, 通过 ITC 实验所得到的 TMeQ[6] 分别与客体 BV^{2+} 、 FV^{2+} 和 HV^{2+} 相互作用的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters obtained by ITC for the TMeQ[6] complexation of BV^{2+} 、 FV^{2+} and HV^{2+} in aqueous media at 25 °C

Host-Guest	$K_a/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$T\Delta S/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	n
TMeQ[6]- BV^{2+}	$(1.512 \pm 0.15) \times 10^6$	-72.18 ± 1.86	-38.949	0.478 ± 0.007
TMeQ[6]- FV^{2+}	$(2.188 \pm 0.17) \times 10^6$	-77.45 ± 3.50	-44.640	0.477 ± 0.009
TMeQ[6]- HV^{2+}	$(1.189 \pm 0.55) \times 10^6$	-67.43 ± 4.58	-33.585	0.494 ± 0.016

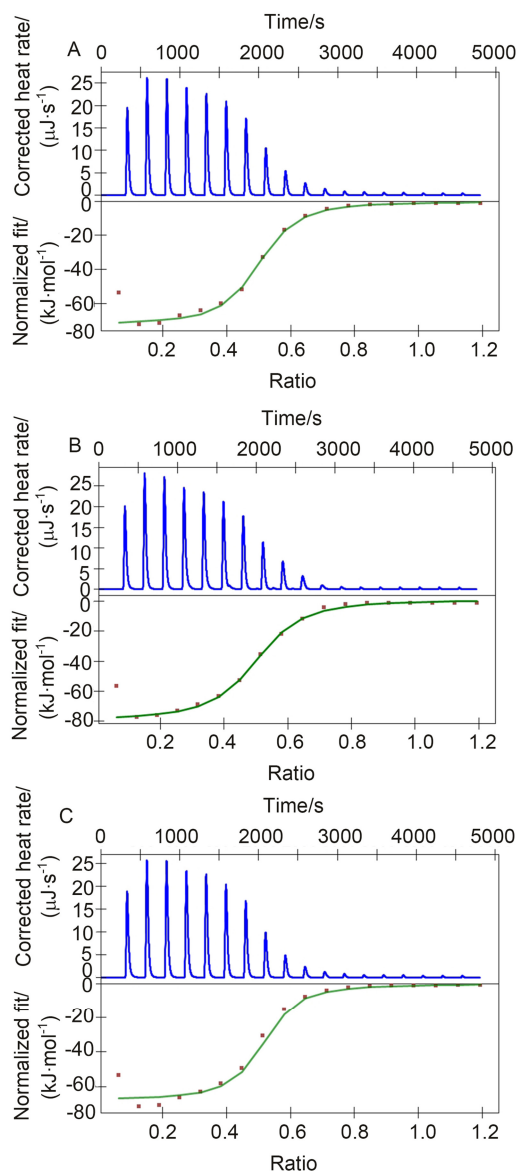


图4 在 25 °C 下 TMeQ[6] 分别与客体 BV^{2+} (A)、 FV^{2+} (B) 和 HV^{2+} (C) 相互作用的等温滴定量热图

Figure 4 ITC profiles for the TMeQ[6] complexation with guest BV^{2+} (A), FV^{2+} (B) and HV^{2+} (C) at 298.15 K

1.4 TMeQ[6]与客体作用的 MALDI-TOF 质谱分析

为了进一步了解主客体的作用模式, 我们使用了基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱对配合物的结构进行了表征, 如图 5 所示. TMeQ[6]- BV^{2+} 、TMeQ[6]- FV^{2+} 、TMeQ[6]- HV^{2+} 体系分别在 m/z 1188.1642、1202.5733 以及 1215.4374 处有一个明显的分子离子峰, 这些分子离子峰归属于 $[2TMeQ[6] + BV^{2+} - 2Br^{-}]^{2+}/2$ 、 $[2TMeQ[6] + FV^{2+} - 2Br^{-}]^{2+}/2$ 以及 $[2TMeQ[6] + HV^{2+} - 2Br^{-}]^{2+}/2$ (它们的理论计算值 m/z 分别为 1188.1392、1202.1642、1216.1892), 该结果说明了主客体形成了 2 : 1 的包结物, 与以上分析的结果相吻合.

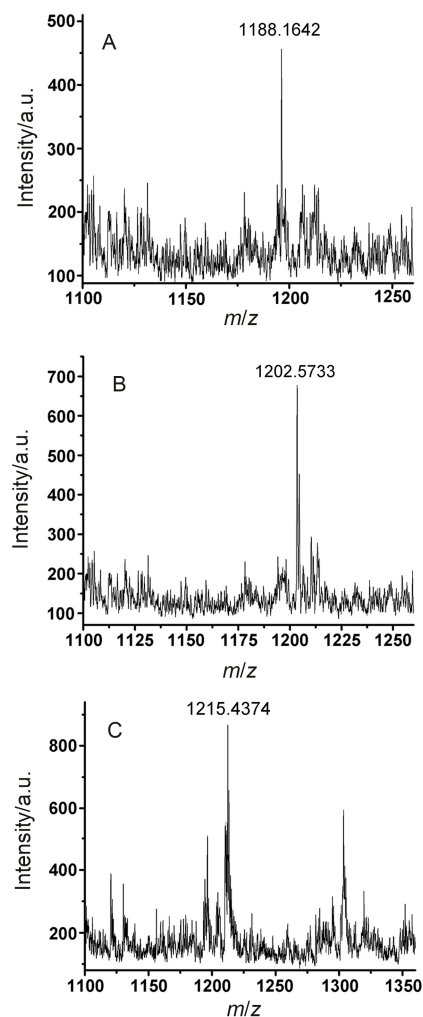
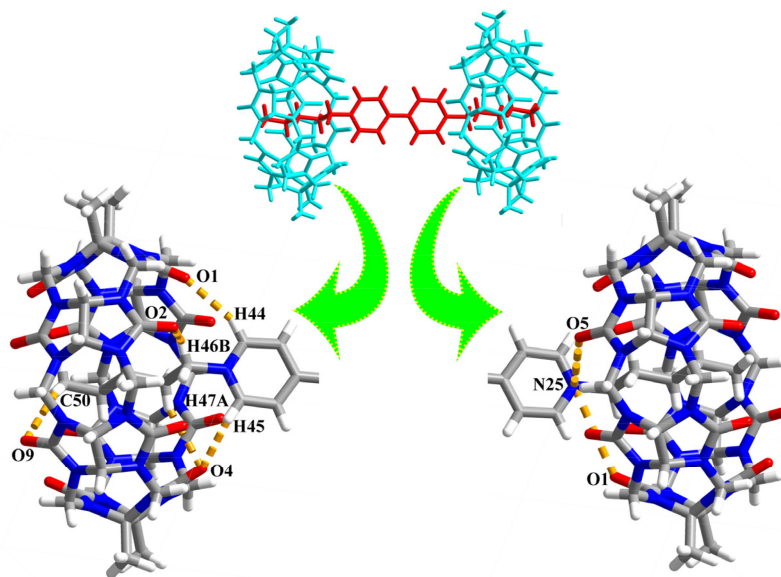


图5 包结物 TMeQ[6]- BV^{2+} 、TMeQ[6]- FV^{2+} 和 TMeQ[6]- HV^{2+} 的 MALDI-TOF 质谱图

Figure 5 MALDI-TOF mass spectra of the complexes TMeQ[6]- BV^{2+} , TMeQ[6]- FV^{2+} and TMeQ[6]- HV^{2+}

1.5 TMeQ[6]- FV^{2+} 体系的晶体结构分析

为了进一步探究主客体之间的相互作用情况, 实验尝试培养了三个体系的单晶, 通过缓慢的蒸发含有 TMeQ[6] 与客体 (BV^{2+} , FV^{2+} , HV^{2+}) 的水溶液, 最后仅获得了 TMeQ[6]- FV^{2+} 体系的单晶, 并使用 X 射线单晶衍射仪对其结构进行了表征. 由 TMeQ[6]- FV^{2+} 相互作用的晶体结构 (图 6) 可知, 客体分子 FV^{2+} 两端的戊基部分进入到了瓜环的空腔内, 4,4'-联吡啶鎓盐部分位于瓜环端口外侧, FV^{2+} 吡啶环上的氮正离子 N(25) 与瓜环羰基上的氧原子 O(1)、O(5) 之间存在离子-偶极作用, N(25) 与 O(1)、O(5) 之间的作用距离分别为 3.804、3.544 nm, 同时客体吡啶环上碳原子 C(44)、C(45) 与瓜环端口的羰基氧原子 O(1)、O(4) 之间存在 C—H $\cdots$ O 氢键作用, 相应的, 客体戊基部分的碳原子 C(46)、C(47)、C(50) 与瓜环端口羰基氧原子 O(2)、O(4)、O(9) 之间也存在 C—H $\cdots$ O 氢键

图6 包结物 TMeQ[6]-FV²⁺的 X 射线晶体结构图Figure 6 X-ray crystal structure of inclusion complex of TMeQ[6]-FV²⁺

作用, 相关原子之间的距离分别为: O(1)—H(44), 2.483 nm; O(4)—H(45), 2.198 nm; O(2)—H(46B), 2.632 nm; O(4)—H(47A), 2.704 nm 以及 O(9)—H(50C), 2.720 nm[其中 O(9)为瓜环另一侧端口上的氧原子], 正是由于这些丰富的氢键作用以及离子-偶极作用, 使 TMeQ[6]与 FV²⁺形成了稳定的 2:1 的超分子结构。

2 结论

本文通过向 4,4'-联吡啶的两端分别引入正丁基、正戊基、正己基, 合成了 BV²⁺、FV²⁺、HV²⁺三个紫精衍生物作为客体分子, 利用紫外-可见吸收光谱、核磁共振、等温滴定量热、基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱以及 X 射线单晶衍射等手段探究了这三个客体分子与主体 TMeQ[6] 之间的作用模式及结构特征。实验结果表明客体分子上连接在 4,4'-联吡啶两端的两个烷基部分分别进入了两个 TMeQ[6]的空腔中, 而吡啶环正好处于 TMeQ[6]的端口, 形成了主客体之比为 2:1 的哑铃状准轮烷结构, 主客体之间的氢键作用、离子-偶极作用以及疏水作用为构筑这类超分子组装体的主要驱动力。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Inova-400 MHz 核磁共振仪(美国 Varian 公司), 溶剂为氘代水; 8453 型紫外-可见分光光度计(美国 Agilent 公司); Nano 等温滴定量热仪(美国 TA 仪器公司); X 射线单晶衍射仪(德国 Bruker 公司); 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)(德国布鲁克公司)。

对称四甲基六元瓜环(TMeQ[6])参照文献[39]方法合成; 4,4'-联吡啶、正溴丁烷、正溴戊烷、正溴己烷均购于百灵威公司, 分析纯。

3.2 实验方法

3.2.1 紫外可见吸收光谱测定

采用摩尔比法进行测定: 分别称取这三种客体并将其配制成浓度为 1.0×10^{-3} mol/L 的溶液, TMeQ[6]配成浓度为 1.0×10^{-4} mol/L 的溶液。依次向若干 10 mL 容量瓶中加入 0.2 mL 的客体溶液, 随后向其中分别加入不同体积(0.2~4.0 mL)的 TMeQ[6]水溶液, 定容, 以此配制一系列不同摩尔比的主客体溶液。在室温下测定这三个体系的紫外吸收光谱。

3.2.2 核磁共振氢谱测定

以氘代水为溶剂分别将 TMeQ[6]及客体溶解, 固定瓜环的量, 向体系中逐次加入客体, 在室温下使用 Inova-400 MHz 核磁共振仪依次测定这三种主客体包结物的核磁共振氢谱。

3.2.3 等温滴定量热测定

向样品池内注入 1.3 mL 浓度为 2.00×10^{-4} mol/L 的 TMeQ[6]溶液, 并取浓度为 2.00×10^{-3} mol/L 的客体于 250 μ L 的进样针内, 每次滴加 6 μ L, 时间间隔 250 s。同样的测试方法, 在 25 $^{\circ}$ C 的条件下采用 Nano ITC 等温量热滴定仪测定各个体系的热力学参数。

3.2.4 客体的合成与表征

客体 BV²⁺、FV²⁺、HV²⁺, 参照文献[40]方法合成。

N,N'-二丁基-4,4'-联吡啶溴代盐(BV²⁺): ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ : 9.01 (d, J =4.8 Hz, 4H, α of viologen), 8.43 (d, J =4.4 Hz, 4H, β of viologen), 4.62 (t, J =5.6 Hz,

4H, CH₂), 1.96 (m, 4H, CH₂), 1.30 (m, 4H, CH₂), 0.86 (t, $J=6.0$ Hz, 6H, CH₃).

N,N'-二戊基-4,4'-联吡啶溴代盐(FV²⁺): ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ : 9.02 (d, $J=6.0$ Hz, 4H, α of viologen), 8.44 (d, $J=5.2$ Hz, 4H, β of viologen), 4.63 (t, $J=6.0$ Hz, 4H, CH₂), 1.99 (m, 4H, CH₂), 1.27 (m, 8H, CH₂), 0.75 (t, $J=6.4$ Hz, 6H, CH₃);

N,N'-二己基-4,4'-联吡啶溴代盐(HV²⁺): ¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ : 9.02 (d, $J=5.2$ Hz, 4H, α of viologen), 8.44 (d, $J=5.2$ Hz, 4H, β of viologen), 4.59 (t, $J=6.0$ Hz, 4H, CH₂), 1.93 (m, 4H, CH₂), 1.18 (m, 12H, CH₂), 0.79 (t, $J=6.4$ Hz, 6H, CH₃).

3.2.5 TMeQ[6]-FV²⁺的合成以及晶体结构的表征

准确称取 TMeQ[6] (17.6 mg, 0.015 mmol) 以及 FV²⁺ (45.8 mg, 0.1 mmol) 置于小烧杯中, 加入 10.0 mL 蒸馏水. 混合搅拌均匀, 加热至 50 °C, 反应 5 min, 冷却至室温, 过滤, 滤液静置, 20 d 左右有适于晶体结构测定的无色透明晶体析出.

单晶采用低温条件(−50 °C)下进行测定, 在 Bruker Smart Apex II CCD 单晶 X 射线衍射仪上收集数据. 使用经石墨单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071073$ nm), 扫描方式为 φ - ω , 对强度数据进行了 LP 校正、经验吸收校正. 结构解析和精修用 SHELXTL 程序, 氢原子坐标由理论计算得到, 晶体学数据和结构修正参数见剑桥晶体数据中心, 晶体 CCDC 号为 154104.

辅助材料(Supporting Information) 客体 BV²⁺ 以及 Fv²⁺ 与主体 TMeQ[6] 的 ¹H NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- Nepogodiev, S. A.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1959.
- Weck, M.; Mohr, B.; Sauvage, J. P.; Grubbs, R. H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5463.
- Feringa, B. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 504.
- Wang, Y. X.; Liu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 984 (in Chinese). (王以轩, 刘育, 化学学报, **2015**, *73*, 984.)
- Weng, G. H.; Zhu, B.; Ye, Y.; Li, S. J. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 309 (in Chinese). (翁官欢, 朱彬, 叶扬, 李世军, 有机化学, **2015**, *35*, 309.)
- Li, J.; Zeng, Y.; Zhang, X. H.; Yu, T. J.; Chen, J. P.; Li, Y. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 826 (in Chinese). (李婧, 曾毅, 张小辉, 于天君, 陈金平, 李娜, 化学学报, **2015**, *73*, 826.)
- Wang, Q.; Cheng, M.; Cao, Y. H.; Qiang, J. L.; Wang, L. Y. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 653 (in Chinese). (王其, 程明, 曹逸涵, 强璐莉, 王乐勇, 化学学报, **2016**, *74*, 653.)
- Gao, Y. X.; Hu, J.; Ju, Y. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 312 (in Chinese). (高玉霞, 胡君, 巨勇, 化学学报, **2016**, *74*, 312.)
- Li, H.; Zhu, Y. R.; Shi, B. B.; Wu, G. Y.; Zhang, Y. M.; Lin, Q.; Yao, H.; Wei, T. B. *Chin. J. Chem.* **2015**, *33*, 373.
- Zhou, Y. J.; Yao, Y.; Huang, F. H. *Chin. J. Chem.* **2015**, *33*, 356.
- Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T. A.; Nakamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5022.
- Chen, H. Q.; Fan, J. Z.; Hu, X. S.; Ma, J. W.; Wang, S. L.; Li, J.; Yu, Y. H.; Jia, X. S.; Li, C. J. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 197.
- Ma, J. W.; Meng, Q. B.; Hu, X. S.; Li, B.; Ma, B. W.; Li, J.; Jia, X. S.; Li, C. J. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5740.
- Ni, X. L.; Xiao, X.; Cong, H.; Liang, L. L.; Chen, K.; Cheng, X. J.; Ji, N. N.; Zhu, Q. J.; Xue, S. F.; Tao, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9480.
- Isaacs, L. *Chem. Commun.* **2009**, 619.
- Day, A. I.; Blanch, R. J.; Arnold, A. P.; Lorenzo, S.; Lewis, G. R.; Dance, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 275.
- Isaacs, L.; Park, S. K.; Liu, S. M.; Ko, Y. H.; Selvapalam, N.; Kim, Y.; Kim, H.; Zavalij, P. Y.; Kim, G. H.; Lee, H. S.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18000.
- Xiao, X.; Liu, J. X.; Fan, Z. F.; Chen, K.; Zhu, Q. J.; Xue, S. F.; Tao, Z. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3741.
- Ni, X. N.; Xiao, X.; Cong, H.; Zhu, Q. J.; Xue, S. F.; Tao, Z. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1386.
- Liu, S. M.; Kim, K.; Isaacs, L. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6840.
- Xiao, X.; Tu, S. C.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Tao, Z.; Zhang, J. X.; Wei, G. *Chem. J. Chin. Univ.* **2013**, *34*, 354 (in Chinese). (肖昕, 涂仕春, 薛赛凤, 祝黔江, 陶朱, 张建新, 卫钢, 高等学校化学学报, **2013**, *34*, 354.)
- Yi, J. M.; Chen, M. H.; Xue, S. F.; Tao, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 653 (in Chinese). (易君明, 陈明华, 薛赛凤, 陶朱, 有机化学, **2016**, *36*, 653.)
- Freeman, W. A.; Mock, W. L.; Shih, N. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7367.
- Lagona, J.; Mukhopadhyay, P.; Chakrabarti, S.; Isaacs, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4844.
- Cheng, X. J.; Liang, L. L.; Chen, K.; Ji, N. N.; Xiao, X.; Zhang, J. X.; Zhang, Y. Q.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Ni, X. L.; Tao, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 7252.
- Li, Q.; Qiu, S. C.; Zhang, J.; Chen, K.; Huang, Y.; Xiao, X.; Zhang, Y. J.; Li, F.; Zhang, Y. Q.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Tao, Z.; Lindoy, L. F.; Wei, G. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4020.
- Zhao, Y. J.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Tao, Z.; Zhang, J. X.; Wei, Z. B.; Long, L. S.; Hu, M. L.; Xiao, H. P.; Day, A. I. *Chin. Sci. Bull.* **2004**, *49*, 1111.
- Ayhan, M. M.; Karoui, H.; Hardy, M.; Rockenbauer, A.; Charles, L.; Rosas, R.; Udachin, K.; Tordo, P.; Bardelang, D.; Ouari, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10238.
- Wu, F.; Wu, L. H.; Xiao, X.; Zhang, Y. Q.; Xue, S. F.; Tao, Z.; Day, A. I. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 606.
- Zheng, L. M.; Zhu, J. N.; Zhang, Y. Q.; Xue, S. F.; Tao, Z. *J. Mol. Struct.* **2009**, *927*, 14.
- Kim, H. J.; Jeon, W. S.; Ko, Y. H.; Kim, K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99*, 5007.
- Ong, W.; Gómez-Kaifer, M.; Kaifer, A. E. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1791.
- Hou, Z. S.; Tan, Y. B.; Xu, J. C. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2005**, *25*, 934.
- Kaiser, M.; Galoppini, E. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6148.
- Xiao, X.; Tao, Z.; Xue, S. F. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2008**, *61*, 131.
- Rui, L. L.; Jia, Q. L.; Jing, X. L.; Kaifer, A. E. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 10505.
- Wittenberg, J. B.; Zavalij, P. Y.; Isaacs, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3690.
- Moon, K.; Kaifer, A. E. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 185.
- Zhao, Y. J.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Tao, Z.; Zhang, J. X.; Wei, Z. B.; Long, L. S.; Hu, M. L.; Xiao, H. P.; Day, A. I. *Chin. Sci. Bull.* **2004**, *49*, 1111.
- Wrighton, M. S.; Bookbinder, D. C. *US 4473695*, **1984** [Chem. Abstr. **1984**, *06*, 319177].

(Zhao, X.)