

基于手性冠醚的对映选择性识别研究进展

程鹏飞^a 焦书燕^a 徐括喜^{*,a,b} 王超杰^{*,b}^(a) 河南大学精细化学与工程研究所 开封 475004)^(b) 河南省天然药物与免疫工程重点实验室 开封 475004)

摘要 介绍了冠醚类化合物的结构特点及络合性能、冠醚的络合作用和识别分子的新进展。冠醚类化合物因其稳定的构象和易于修饰的特点,成为研究最为广泛的主体分子之一,其中大量的文献报道了能够用于对映选择性识别和检测的手性冠醚。在分子识别的研究中,核磁、荧光、紫外和质谱是四种最常见的研究方法,总结了近年来手性冠醚运用这四种方法在对映选择性识别领域的最新研究进展并对手性冠醚的发展前景作了展望。

关键词 手性;冠醚;对映选择性识别

Progress in Enantioselective Recognition Based on Chiral Crown Ether

Cheng, Pengfei^a Jiao, Shuyan^a Xu, Kuoxi^{*,a,b} Wang, Chaojie^{*,b}^(a) Institute of Fine Chemical and Engineering, Henan University, Kaifeng 475004)^(b) Key Laboratory of Natural Medicine and Immuno-Engineering of Henan Province, Kaifeng 475004)

Abstract The structural features and the complexation properties of crown ether compounds are introduced, as well as their new developments on complexation and molecular recognition. Chiral crown ethers are investigated most widely due to its stable conformation and easy derivatization. Among them lots of works reported the chiral crown ethers can be used in enantioselective recognition and detection. UV-vis, ¹H NMR, MS, fluorescence spectra are the most common methods in the research of molecule recognition. In this paper, the recent progress of chiral crown ethers for enantioselective recognition is summarized according to these methods. The prospects of chiral crown ethers are also discussed.

Keywords chiral; crown ether; enantioselective recognition

手性是自然界中最重要的属性之一,广泛存在于物理、化学、材料、医药等各个学科领域中。随着对手性问题认识的逐步深入,人们已经认识到并开始重视手性化合物对映体之间的生理作用和代谢过程的差别。同一化合物的两个对映体之间不仅具有不同的光学性质和物理化学性质,而且具有不同的甚至截然相反的生物活性,一种对映体是有效的,而另一个对映体则可能是无效甚至是有毒的,如沙利度胺(Thalidomide)^[1]。对映体纯的手性药物在新药研究开发和药品质量控制中具有十分重要的意义,正愈来愈受到人们关注和重视。因此设计和合成具有对映选择性识别性能的手性主体化合物成为当前超分子化学研究领域中的最具挑战性的课

题^[2~5]。目前具有较好选择性识别性能的主体化合物大多是基于具有良好预组织性的平台,如冠醚、环糊精、杯芳烃等,其中冠醚作为第一代主体化合物,被广泛应用于分子识别和自组装领域,多年来该领域的研究一直方兴未艾。而其中的手性冠醚除具有冠醚的一般性质外,主要用于立体化学反应的研究,是常见的手性主体化合物之一^[6~8]。冠醚类化合物因易于合成、修饰方法多等优点和一个大小可调节的空腔等结构特点,并能够借助氢键、静电作用、范德华力、疏水作用、 π - π 堆积等非共价键协同作用被广泛用作主体分子平台的构建^[9]。

* E-mail: xukx@henu.edu.cn; wcjsxq@henu.edu.cn

Received July 26, 2012; revised September 24, 2012; published online September 24, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20872027), the Major Cultivate Project of Chinese National Programs (No. 90913001) and the Postdoctoral Science Foundation of China (No. 2011M501177).

国家自然科学基金(No. 20872027)、国家重大研究计划培育项目(No. 90913001)、中国博士后科学基金(No. 2011M501177)资助项目。

1 手性冠醚的对映选择性识别研究方法

已经有大量文献综述报道了基于冠醚体系的对阳离子的识别^[10],但是基于手性冠醚的对映选择性识别研究的报道得还不多.鉴于对映选择性识别的重要意义,有必要在这方面予以更多地关注.目前,在识别过程中一个很重要的方面,就是把识别过程转换为可以检测的信号而表达出来,目前在识别中常用的检测方法有:核磁^[11]、荧光^[12]、紫外^[13]和质谱^[14]等,本文就按照这几种检测的方法,对基于手性冠醚的对映选择性识别研究进行综述.

1.1 基于核磁检测的对映选择性识别

在识别过程中,通过核磁共振方法可以知道主客体相互作用前后质子化学位移的变化,即可以看出主客体相互作用的微观细节,从而给出主客体之间相互作用的动力学特征,推测出主客体相互作用的可能模式^[15~17].另外,通过核磁滴定的方法还能计算出主客体之间的络合比,因此核磁共振方法在手性识别当中也常常被使用^[18,19].

1999年 Huszthy 等^[20]报道设计并合成的手性冠醚 1~4 等(图 1)在 $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ ($V:V=1:1$) 溶液中对不同构型的 1-(α -萘基)乙胺(NapEt)高氯酸盐的对映选择性识别性能,冠醚 1~4 对 *R*-和 *S*-1-(α -萘基)乙胺高氯酸盐的配位平衡常数比值分别为 3.47, 0.25, 2.51, 8.91, 有很好的对映选择性识别能力.

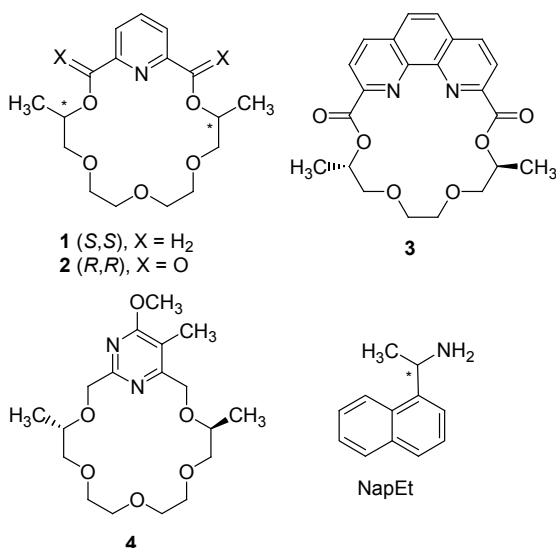


图 1 化合物 1~4 的结构

Figure 1 The structures of compounds 1~4

2002 年 Fuji 等^[21]研究了手性冠醚 5(图 2)在甲醇:丙酮($V:V=1:9$)的溶液中对不同构型的苯甘氨酸和苯丙氨酸等氨基醇的对映选择性识别能力,紫外光

谱滴定结果表明主客体间形成了 1:1 的络合物,冠醚 5 对 *R*-和 *S*-苯甘氨酸和苯丙氨酸的配位平衡常数比分别为 3.2 和 1.7. 胺基醇的铵离子与主体分子中的冠醚氧原子发生了阳离子-偶极或与两个萘环通过阳离子- π 相互作用发生相互作用的模式由核磁共振氢谱的实验结果所证实.

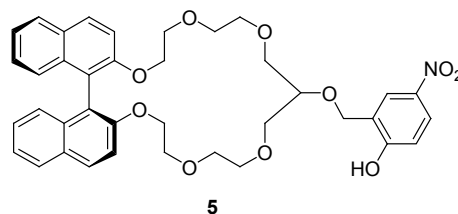


图 2 化合物 5 的结构

Figure 2 The structure of compound 5

2005 年 Nakatsuji 等^[22]报道的手性 18-冠-6 衍生物 6~8(图 3)在 $\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{OD}$ ($V:V=3:7$) 的溶液中对 *R*-和 *S*-1-(α -萘基)乙胺、1-苯基乙胺、2-氨基-2-苯乙酸甲酯、2-氨基丙酸甲酯和 2-氨基-3-苯基丙酸甲酯盐酸盐的对映选择性识别性能,核磁共振氢谱表明可能是不同

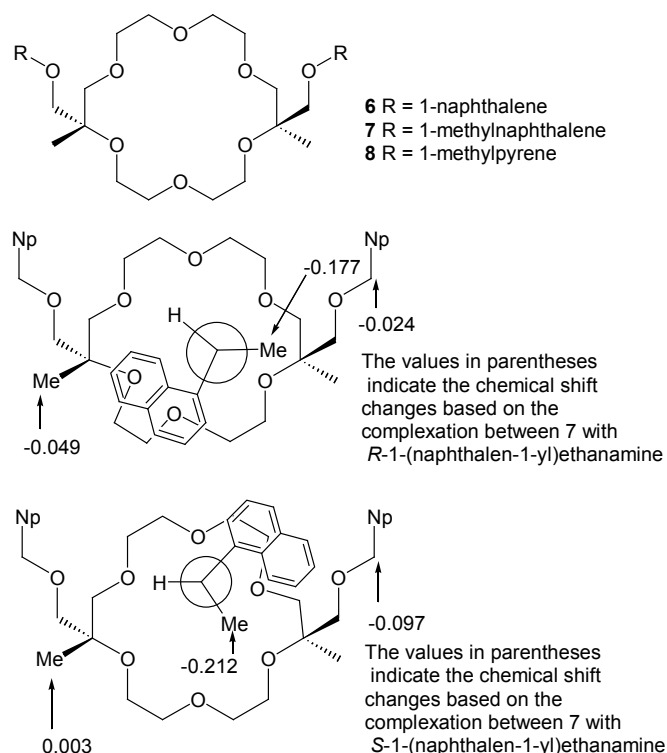


图 3 化合物 6~8 的结构和冠醚 7 与 *R*-, *S*-1-(α -萘基)乙胺络合模式

Figure 3 The structures of compounds 6~8 and plausible structures for compound 7/*R*-1-(naphthalen-1-yl)ethanamine complex and compound 7/*S*-1-(naphthalen-1-yl)ethanamine

构型的 1-(α -萘基)乙胺盐酸盐的萘环与冠醚 **7** 的甲基的距离远近是发生对映选择性识别的主要原因。

2011 年, Thomas 等^[23]合成了一系列基于手性 1,2-氨基环己烷的手性冠醚, 并研究了冠醚 **9** 对 *R*-和 *S*-扁桃酸的对映选择性识别性能。紫外光谱滴定结果表明, 冠醚 **9** 可与扁桃酸形成 1:1 和 1:2 的络合物两种可相互转换的键合模式(图 4), 并通过核磁研究提出了其可能的键合机理, 在其与 *R*-和 *S*-扁桃酸形成 1:2 络合物中, 其配位平衡常数比值为 $K_R:K_S=2.2:8.5$ 。

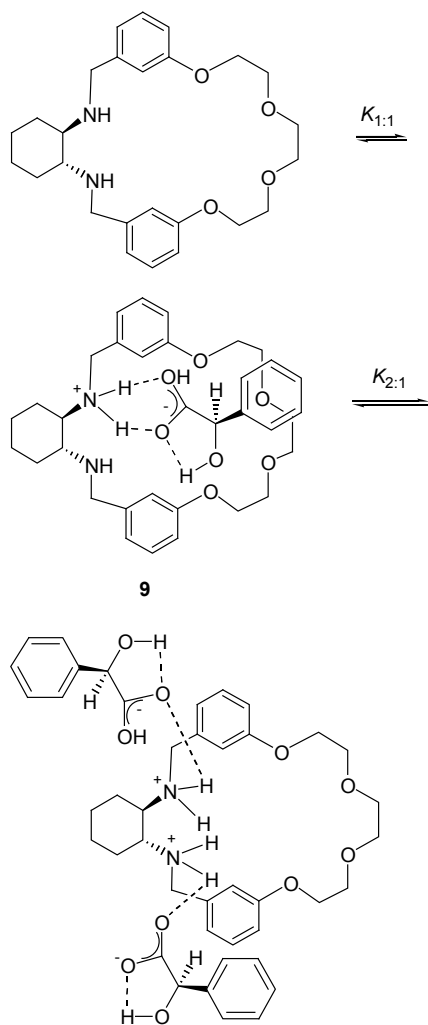


图 4 化合物 **9** 与扁桃酸络合模式

Figure 4 Plausible structures for compound **9** and mandelate

1.2 基于以荧光响应的对映选择性识别

荧光光谱滴定法是指荧光受体在与底物相互作用时, 出现荧光信号响应如: 荧光增强或猝灭、激基缔合、激基复合及荧光寿命变化和各向异性的改变被传递出来, 从而实现分子的识别。以荧光光谱滴定作为分子识别的研究方法与其他识别方法相比由于其具有高选择性、高灵敏度, 而且也较便宜, 因此广泛应用于分子识

别^[24,25]。

2004 年 Wong 等^[26]报道了杂环手性冠醚 **10**(图 5)在二氯甲烷溶液中对不同构型的苯甘氨酸甲酯对映选择性识别性能的研究, 在识别的过程中采用了荧光光谱滴定的方法, 向手性冠醚 **10** 的溶液中增加不同构型的苯甘氨酸甲酯时, 其荧光强度都是逐渐降低直至猝灭, 但是降低的速度不同, 通过计算得到主客体间形成了 1:1 的络合物, 冠醚 **10** 与 *S*-和 *R*-苯甘氨酸甲酯的形成配合物的配位平衡常数比为 $K_S:K_R=3.8$, 有很好的对映选择性识别效果。

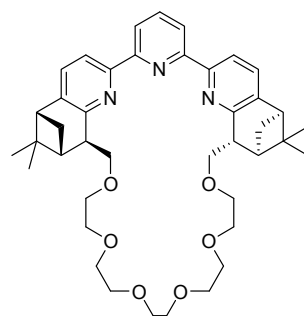


图 5 化合物 **10** 的结构

Figure 5 The structure of compound **10**

2007 年 Upadhyay 等^[27]合成了基于联萘酚的手性冠醚 **11**, 向冠醚 **11** 的溶液中分别加入 *S*-和 *R*- α -萘基乙胺或结氨酸乙酯的高氯酸盐时, 客体的铵离子与冠醚的氧原子形成氢键, 导致激发态与基态的能量传递更为迅速, 使得萘环激基缔合物的荧光不断增强, 通过不同的荧光强度增加曲线计算出冠醚 **11** 对不同构型 α -萘基乙胺和结氨酸乙酯的配位平衡常数比值分别为 11.30 和 7.02, 通过分子模型(图 6)研究发现冠醚的乙氧基与 *S*-苯乙胺中的甲基的排斥力小于 *R*-苯乙胺中的甲基是导致对映选择性的主要因素; 在冠醚 **11** 与结氨酸乙酯形成的络合物中 *S*-构型的结氨酸乙酯的酯基的与冠醚的排斥力小于 *R*-构型的结氨酸乙酯(图 6)。

2009 年 Kwong 等^[28]报道的杂环冠醚 **10**-锌的络合物在 pH 为 7.4 的 H_2O/DMF ($V:V=1:3$) 的缓冲溶液中对不同构型的苯甘氨酸的对映选择性识别性能, 荧光滴定表明主客体间形成了 1:1 的络合物(图 7), 冠醚 **10**-锌络合物与 *D*-和 *L*-苯甘氨酸的形成配合物的配位平衡常数比为 $K_D:K_L=3.0$, 这说明主体的对映选择性是由主体的手性环境所决定的。

2011 年 Huszthy 等^[29]合成了手性冠醚 **12~14**(图 8)等手性化合物, 并研究了它们在乙腈溶液中对 *R*-和 *S*-苯甘氨酸甲酯、苯丙氨酸甲酯和 α -萘基乙胺高氯酸盐等的对映选择性识别性能, 当 *R* 构型的客体加入到受体溶液中时, 荧光显著猝灭并有 5~10 nm 的红移, 但当 *S*-

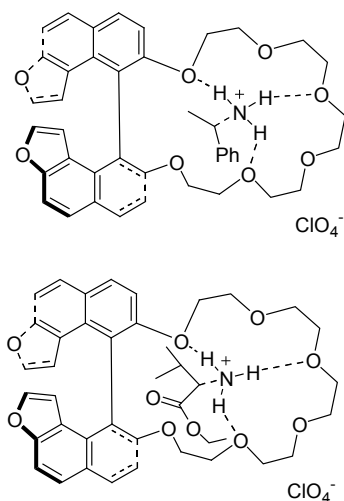


图6 冠醚11与S-1-苯乙胺和缬氨酸乙酯的可能的络合模式
Figure 6 Proposed structures for complex 11/S-phenylethylamine and 11/S-ethyl ester of valine

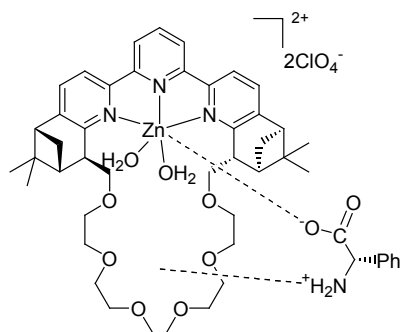


图7 含锌大环配体冠醚-锌络合物与D-苯甘氨酸的可能的络合模式
Figure 7 Proposed host-guest interactions between Zn(II) macrocyclic receptor and D-phenylglycine.

构型客体加入时, 仅发生轻微猝灭, 冠醚12和13对S-和R- α -苯基乙胺配位平衡常数比值分别为1.99和1.78, 进一步的研究表明R¹基团的大小是影响对映选择性识别的主要原因。

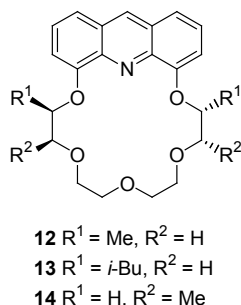


图8 化合物12~14的结构
Figure 8 The structures of compounds 12~14

近期, 本课题组^[30]设计并合成基于联萘酚的手性冠醚15~17(图9), 并通过荧光光谱滴定的方法测定了

手性受体与扁桃酸、丙氨酸等4种手性 α -羧酸阴离子的络合作用。结果表明这些手性受体对4种 α -羧酸离子均具有较好的对映选择性识别效果, 当在R构型的冠醚的氯仿溶液中加入R- α -羧酸阴离子时其荧光强度增加大约5~6倍, 而加入S- α -羧酸阴离子时其荧光强度基本保持不变。主客体之间核磁共振氢谱研究表明, R-构型丙氨酸阴离子加入到冠醚的氯仿溶液中其手性氢原子的核磁信号发生了明显的移动而S-构型丙氨酸阴离子的手性氢并没有明显的变化。我们认为可能是由于氨基酸的胺基能否与冠醚的氧原子形成的氢键是导致形成对映选择性识别的主要原因。

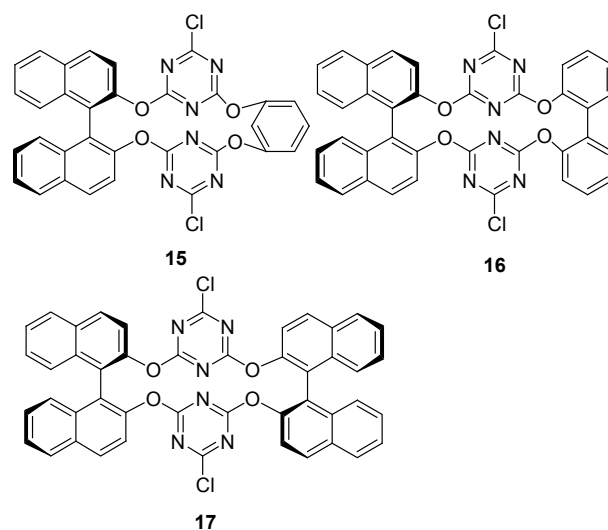


图9 化合物15~17的结构
Figure 9 The structures of compounds 15~17

1.3 基于紫外响应的对映选择性识别

紫外光谱在手性识别中由于其快速方便而被广泛应用的一种方法, 当向主体中加入不同浓度的客体后, 主客体发生相互作用, 与主体紫外吸收相比, 紫外吸收强度会逐渐升高或降低, 或者是最大吸收波长发生红移或蓝移, 从而达到主体对客体的识别效果。

2000年 Hirose 等^[31]设计并合成的手性冠醚18~21在氯仿溶液中对手性氨22~26(图10)的对映选择性识别性能, 紫外滴定的结果表明所有冠醚都对客体氨具有优良的对映选择性识别性能, 其中冠醚19对R-和S-构型的手性氨26配位常数的比值高达19, 在手性分子的识别过程中, 主体冠醚的良好预组织结构、手性位点的互补匹配以及多重氢键的相互作用均由核磁共振氢谱研究进一步证实。

2003年 Turgut 等^[32]报道了设计并合成的手性杂环冠醚27, 28(图11), 并研究了其对不同构型的1-苯基乙胺和1-(α -萘基)乙胺的对映选择性识别性能。紫外滴定的结果表明冠醚能否形成稳定的 π - π 堆积作用是冠醚27

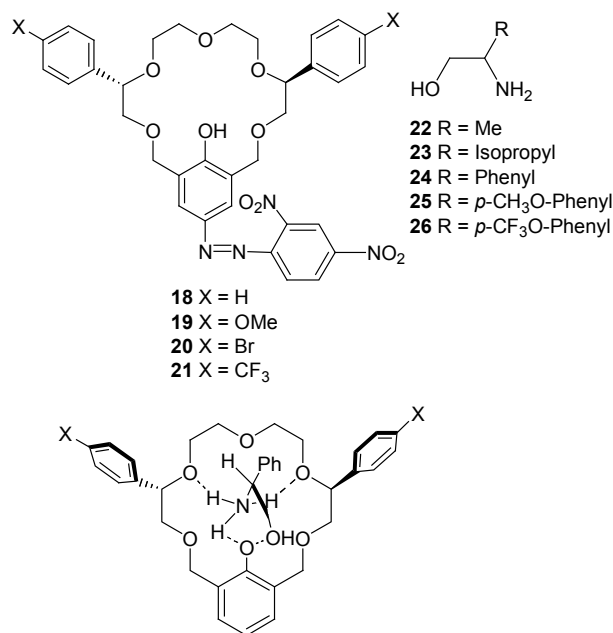


图 10 冠醚 18~21、手性氨 22~26 的结构及主客体的键合模式(2,4-二硝基偶氮基省略)

Figure 10 The structures of crown ethers 18~21, chiral amines 22~26 and the model for the complex of a chiral crown ether with an (*R*)-amine (the 2,4-dinitrophenylazo group is omitted for reasons of clarity)

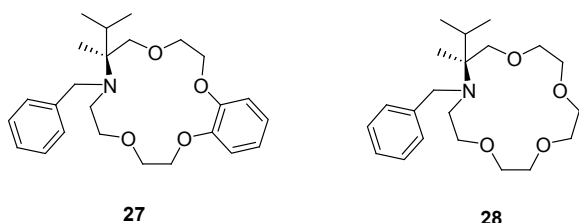


图 11 化合物 27 和 28 的结构

Figure 11 The structures of compounds 27 and 28

对 1-(α -萘基)乙胺具有优良的对映选择性识别($K_S/K_R=5$)性能的原因。

2005 年 Kwong 等^[33]报道了设计并合成的基于联吡啶的手性冠醚 29~32(图 12), 研究了它们对 *R*-和 *S*-丙氨酸甲酯、苯丙氨酸甲酯和苯甘氨酸甲酯等在含甲醇 0.25% 的二氯甲烷溶液中的对映选择性识别性能, 紫外滴定的结果表明主客体间形成了 1:1 的络合物, 冠醚 29 对含芳基的客体具有较好的对映选择性识别性能, 而对不含芳基的客体其对映选择性识别性能很弱, 他们推测冠醚与氨基酸甲酯作用时, 空间位阻、环的刚性结构、芳环间 π - π 堆积作用是识别中的重要影响因素。

2009 年, Sirit 等^[34]设计并合成了基于杯芳烃的手性杂环冠醚 33~36(图 13), 并用紫外光谱滴定的方法测定了它们对 *R*-和 *S*-丙氨酸甲酯和苯丙氨酸甲酯盐酸盐的对映选择性识别性能, 计算结果表明主客体间形成了

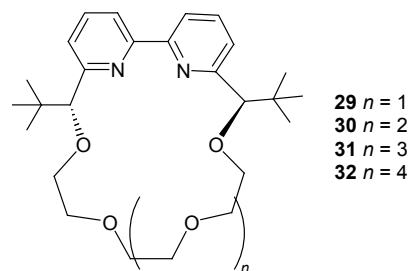


图 12 化合物 29~32 的结构

Figure 12 The structures of compounds 29~32

1:1 的络合物, 其中冠醚 30 对苯丙氨酸甲酯的对映选择性($K_L/K_D=2.08$)识别性能优于丙氨酸甲酯($K_L/K_D=1.02$)的原因主要在于氨基酸甲酯的铵离子和冠醚形成氢键, *L*-苯丙氨酸甲酯的芳基较 *D*-苯丙氨酸甲酯更容易形成 π - π 相互作用。

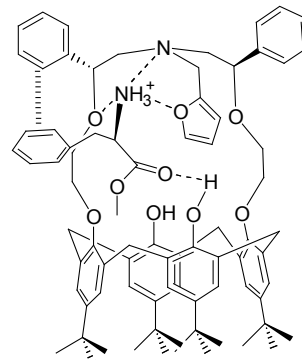
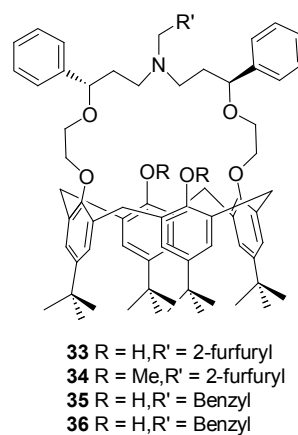


图 13 冠醚 33~36 的结构及冠醚 33 对氨基酸甲酯的键合模式

Figure 13 The structures of crown ethers 33~33 and proposed recognition mode of 33 toward a chiral amino acid methyl ester

2011 年, 王恒山等^[35]报道的设计并合成的基于联萘酚的冠醚 37~40(图 14), 并报道了其在氯仿/甲醇 (*V*:*V*=2:1) 溶液中对 *R*-和 *S*-1-苯乙胺、1-(α -萘基)乙胺、苯丙氨酸甲酯和苯甘氨酸甲酯盐酸盐的对映选择性识别性能, 紫外光谱滴定表明主客体形成了 1:1 的络合物, 冠醚 37 具有优良的对 1-(α -萘基)乙胺的对映选择

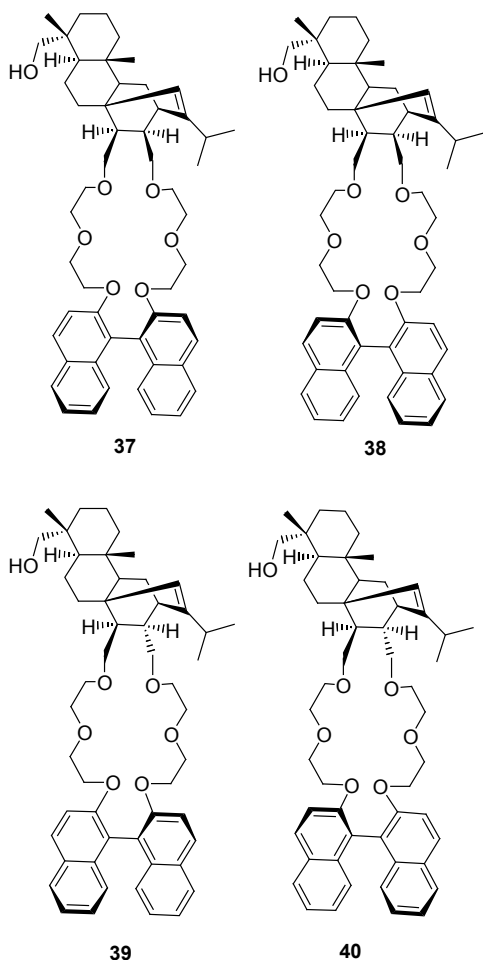


图 14 化合物 37~40 的结构

Figure 14 The structures of compounds 37~40

性识别性能($K_R/K_S=6.02$)可能是由于冠醚 **33** 的非环状手性结构以及联萘和客体芳环的 $\pi-\pi$ 堆积协同作用的结果。

近期 Hirose 等^[36]设计并合成了一系列冠醚 **41**~**43**(图 15)并在 CH_2Cl_2 中用紫外光谱滴定研究了它们对 2-氨基-1-丙醇、1-氨基-2-丙醇和 2-氨基-3-甲基-1-丁醇的对映选择性识别作用, 研究结果表明所有冠醚有优良的对客体的对映选择性识别性能, 其中冠醚 **41** 对 2-氨基-1-丙醇的配位平衡常数比值 $K_R/K_S=7.8$, 并用核磁和荧光光谱滴定进行了进一步的验证。

1.4 基于质谱响应的对映选择性识别

在分子识别研究的各种方法中, 由于电喷雾电离过程温和, 使得以弱非共价键结合的复合物可以完整地检测出来, 使得质谱法被广泛地应用于分子识别和分析领域。当手性主体与不同构型的手性客体结合时, 由于对映体分子与手性主体形成的非对映异构体复合物的稳定性不同, 在一级质谱图上表现出该复合物离子相对丰度。自 1977 年 Fales 等^[37]首次报道了在质谱中发现了光学活性的二烷基酒石酸的手性识别效应, 到目前为止

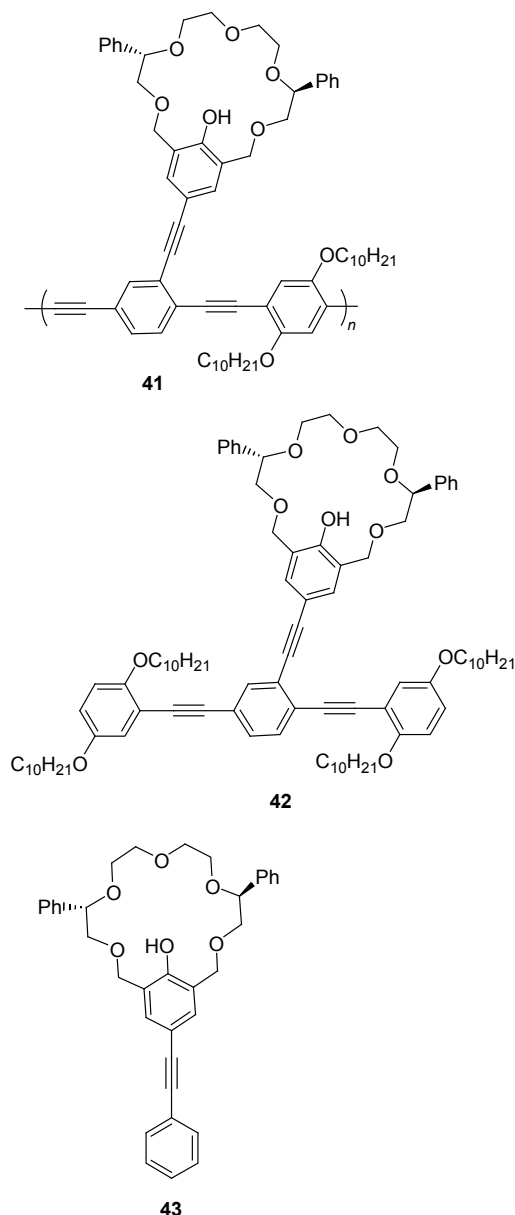


图 15 化合物 41~43 的结构

Figure 15 The structures of compounds 41~43

已经有多篇关于手性质谱研究的文章发表^[38~40], 对这一领域开展了较深入和系统的研究。

1998 年 Shizuma 等^[41]研究了手性冠醚 **44** 和 **45** 等(图 16)对各种手性底物的对映选择性识别性能, 研究结果表明主体化合物具有优良的对氨基酸甲酯对映选择性识别性能, 其中冠醚 **44** 对苯丙氨酸酯的对映体在甲醇溶液中的强度比: $I_R : I_S = 1.8 : 1$ 。

2002 年 Sawada 等^[42]报道的手性冠醚 **46**, **47**(图 17)对化合物 1-(α -萘基)乙胺和色氨酸酯的盐酸盐的对映选择性识别研究, 冠醚 **46** 对手性化合物 *R*-和 *S*-1-(α -萘基)乙胺的配位平衡常数的比值 K_R/K_S 为 1.6, 冠醚 **47** 对色氨酸酯的盐酸盐的对映体的配位平衡常数比为 K_R/K_S 为

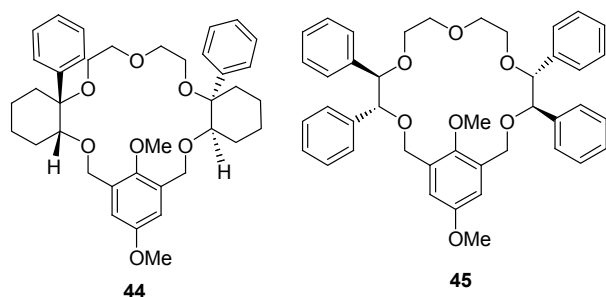


图 16 化合物 44 和 45 的结构

Figure 16 The structures of compounds 44 and 45

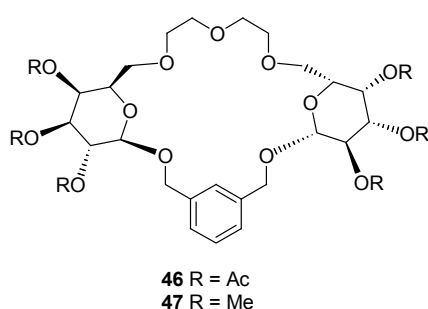


图 17 化合物 46 和 47 的结构

Figure 17 The structures of compounds 46 and 47

2.0.

2008 年 Gerbaux 等^[43]研究了手性冠醚 **48**(图 18)对 *S*-和 *R*- α -氨基苯乙酸甲酯、苏氨酸甲酯等的对映选择性识别研究. 研究结果表明冠醚 **48** 对 *S*-和 *R*- α -氨基苯乙酸甲酯的配位平衡常数比值为 0.61; 对(2*S*,3*R*)和(2*R*,3*S*)苏氨酸甲酯的配位平衡常数比值为 1.64. 并利用 Hartree-Fock 计算了主客体间的络合方式, 提出了其可能的键合机理.

2009 年, Vainiotalo 等^[44]研究了手性冠醚 **48** 和 **49**(图 18)对 2-氨基环戊基甲酸的对映选择性识别, 研究发现手性冠醚 **48**, **49** 对不同构型的底物有较好的对映选择性识别效果, 它们对顺式 $K_{1R,2S}/K_{1S,2R}$ 和反式 $K_{1R,2S}/K_{1S,2R}$ 分别为 1.46/1.69 和 0.86/0.58.

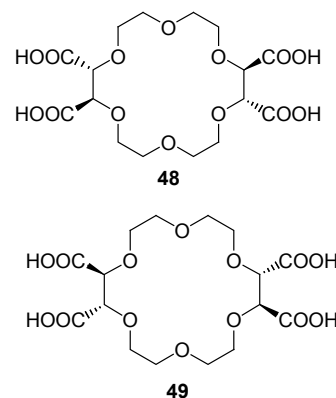


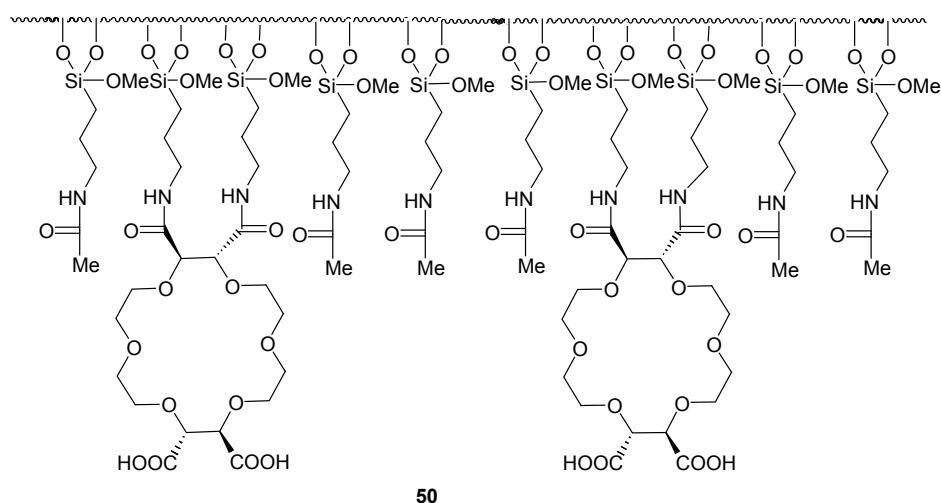
图 18 化合物 48 和 49 的结构

Figure 18 The structures of compounds 48 and 49

1.5 基于其他方法的对映选择性识别

在对映选择性识别的研究过程中, 还用到了其他方法, 例如: 通过制备手性固相剂进行对映选择性识别的研究. 例如: 在 1998 年, Machida 等^[45]以手性冠醚衍生物制备了手性固相剂 **50**(图 19), 研究结果表明, 这种手性固相剂对很多手性氨基酸有很好的对映选择性识别效果.

2003 年 Székely 等^[46]报道了手性冠醚 **51**(图 20)等, 并用圆二色谱法分别研究了它们对手性 1-(α -萘基)乙胺的高氯酸盐的对映选择性识别, 表现出非常好的对映选择性识别能力.



50

图 19 手性固相剂 50 的结构

Figure 19 The structure of chiral stationary phase 50

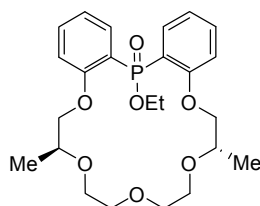


图 20 化合物 51 的结构

Figure 20 The structure of compound 51

2 结语

超分子化学是当前化学领域的研究热点之一。手性人工主体化合物的设计合成及其对映选择性识别研究是近几年在超分子化学基础上发展起来的活跃领域。随着人们对对映选择性识别的重要性的逐步认识,相信会有更多更好的手性受体被合成并应用于手性物质的对映选择性识别和检测,尤其是基于冠醚的手性化学传感器表现出优良的对映选择性识别性能。在本文中主要报道了近年来手性冠醚运用核磁、荧光、紫外和质谱等方法对手性化合物进行对映选择性识别研究。但是相比起自然界中为数众多的手性物质,这类主体分子的数量还远远不够,还远未达到其应有的应用前景,有待进一步的探讨。

References

- [1] Lucey, J. F.; Behrman, R. B. *Science* **1963**, *139*, 1295.
- [2] Wu, Y.-B.; Guo, H.-M.; Zhang, X.; James, T. D.; Zhao, J.-Z. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7632.
- [3] Hyun, M. H. *J. Sep. Sci.* **2006**, *29*, 750.
- [4] Qing, G.-Y.; Liu, S.-Y.; He, Y.-B. *Prog. Chem.* **2008**, *20*, 1933 (in Chinese). (卿光焱, 刘顺英, 何永炳, 化学进展, **2008**, *20*, 1933.)
- [5] Liu, Y.; You, C.-C.; Zhang, H.-Y. *Supramolecular Chemistry*, Nankai University Press, Tianjin, **2000**, p. 306 (in Chinese). (刘长城, 尤长城, 张衡益, 超分子化学, 南开大学出版社, 天津, **2000**, p. 306.)
- [6] Han, M.; Zhang, H.-Y.; Liu, Y.; Jiang, Q.; Liu, Y. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5557.
- [7] Wang, F.; Han, C.; He, C.; Zhou, Q.; Zhang, J.; Wang, C.; Li, N.; Huang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11254.
- [8] Wang, J. Y.; Han, J. M.; Yan, J.; Ma, Y.-G. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3585.
- [9] Natali, M.; Giordani, S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4010.
- [10] Even, P.; Boitrel, B. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 519.
- [11] Kim, S.-G.; Kim, K.-H.; Jung, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 591.
- [12] Wu, Y.-B.; Guo, H.-M.; James, T. D.; Zhao, J.-Z. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 5685.
- [13] Hirose, K.; Fujiwara, A.; Matsunaga, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 555.
- [14] Liu, Q.; Zhang, C.-Z.; Wu, B.-D.; Shen, R.; Xie, J.-W.; Liu, K.-L. *Prog. Chem.* **2006**, *18*, 780 (in Chinese). (刘勤, 张淑珍, 吴弼东, 申睿, 谢剑炜, 刘克良, 化学进展, **2006**, *18*, 780.)
- [15] Pirkle, W. H.; Pochapsky, T. C. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 347.
- [16] Kingsbury, S. A.; Ducommun, C. J.; Zahakaylo, B. M.; Dickinson, E. H.; Morris, K. F. *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 184.
- [17] Xu, K.-X.; Bu, Z.-W.; Huang, K.-J.; Zhao, J.; Wang, C.-J. *Chin. J. Chem.* **2010**, *28*, 803.
- [18] Xu, K.-X.; Qiu, Z.; Zhao, J.-J.; Zhao, J.; Wang, C.-J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 1690.
- [19] Xu, K.-X.; Cheng, P.-F.; Zhao, J.; Wang, C.-J. *J. Fluoresc.* **2011**, *21*, 991.
- [20] Huszthy, P.; Samu, E.; Vermes, B. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 1491.
- [21] Tsubaki, K.; Tanaka, H.; Kinoshita, T.; Fuji, K. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1679.
- [22] Nakatsuji, Y.; Nakahara, Y.; Muramatsu, A. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4331.
- [23] Thomas, P. Q.; Philip, D. A.; Joseph, M. T. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 10020.
- [24] Pu, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1687.
- [25] Xu, K.-X.; Yang, L.-R.; Wang, Y.-X.; Zhao, J.; Wang, C.-J. *Supramol. Chem.* **2010**, *22*, 563.
- [26] Wong, W.-L.; Huang, K.-H.; Teng, P.-F. *Chem. Commun.* **2004**, 384.
- [27] Upadhyay, S. P.; Raghuvir, R. S.; Pissurlenkar, E. C. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5709.
- [28] Kwong, H.-L.; Wong, W.-L.; Lee, C.-S.; Yeung, C.-T.; Teng, P.-F. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 815.
- [29] Kertész, J.; Móczár, I.; Kormos, A.; Baranyai, P.; Kubinyi, M.; Tóth, K.; Huszthy, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 684.
- [30] Xu, K.-X.; Jiao, S.-Y.; Yao, W.-Y.; Xie, E.; Tang, B.-W.; Wang, C.-J. *Chirality* **2012**, *24*, 646.
- [31] Hirose, K.; Ogasahara, K.; Nishioka, K.; Tobe, Y.; Naemura, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1984.
- [32] Turgut, Y.; Hosgören, H. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 3815.
- [33] Lee, C. S.; Teng, P. F.; Wong, W. L.; Kwong, H. L.; Chan, A. S. C. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7924.
- [34] Demirtas, H. N.; Bozkurt, S.; Durmaz, M.; Yilmaz, M.; Sirit, A. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3014.
- [35] Wang, H.; Tian, X.; Yang, D. *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 381.
- [36] Hirose, K.; Miura, S.; Senda, Y. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6052.
- [37] Fales, H.-M.; Wright, G.-J. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1977**, *99*, 2339.
- [38] Yu, C.-T.; Guo, Y.-L.; Chen, G.-Q.; Zhong, Y.-W. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, *15*, 795.
- [39] Liu, Q.; Zhang, S.; Wu, B.; Guo, J.; Xie, J.; Gu, M.; Zhao, Y.; Yun, L.; Liu, K. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 5302.
- [40] Lu, H.-J.; Guo, Y.-L. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 571.
- [41] Sawada, M.; Takai, Y.; Yamada, H.; Arakawa, R.; Okamoto, M.; Hirose, K.; Tanaka, T.; Naemura, K. *Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 701.
- [42] Shizuma, M.; Kadoya, Y.; Takai, Y.; Imamura, H.; Yamada, H.; Takeda, T.; Arakawa, R.; Takahashi, S.; Sawada, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4795.
- [43] Gerbaux, P.; Winter, J. D.; Cornil, D. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11039.
- [44] Hyryläinen, A. R. M.; Pakarinen, J. M. H.; Forró, E.; Fülöp, F.; Vainiotalo, P. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, *20*, 1235.
- [45] Machida, Y.; Nishi, H.; Nakamura, K. *J. Chromatogr., A* **1998**, *805*, 85.
- [46] Székely, G.; Csordás, B.; Farkas, V. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 555.

(Lu, Y.)