

基于 2,2'-联萘酚衍生物的荧光化学传感器 对手性异构体选择性识别研究进展

杨 丽^a 徐括喜^{*,a} 王晨娟^a 王超杰^{*,b}

(^a 河南大学化学化工学院 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 2,2'-联萘酚是一个具有光活性的轴手性化合物, 近年来, 它已成为构筑多种多样的手性化学传感器的基本骨架之一. 很多文献报道了近年来众多基于 2,2'-联萘酚的荧光化学传感器被广泛的设计和合成并表现出对手性氨基酸、氨基醇, α -羟基羧酸及其衍生物和其他化合物表现出很高的选择性和灵敏度. 综述了以 2,2'-联萘酚衍生物作为化学传感器在对手性异构体的选择性识别中的应用的最新的研究进展.

关键词 手性异构体; 2,2'-联萘酚; 化学传感器; 荧光

Progress in Fluorescent Chemosensors for Chiral Enantiomer Recognition Based on 2,2'-Naphthol Derivatives

Yang, Li^a Xu, Kuoxi^{*,a} Wang, Chenjuan^a Wang, Chaojie^{*,b}

(^a Institute of Fine Chemical and Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004)

(^b Key Laboratory of Natural Medicine and Immuno-Engineering of Henan Province, Kaifeng 475004)

Abstract Being an axial chiral compound with optical activity, 2,2'-naphthol (BINOL) has become one of the basic units for constructing various chiral fluorescent chemosensors in recent years. According to the literatures, chiral BINOL derivatives chemosensors carry out highly enantioselective, sensitive recognition of amino acid and its derivatives, chiral amino alcohols, and α -hydroxycarboxylic acids. In this progress, BINOL derivatives as enantioselective chemosensors for chiral enantiomers are summarized.

Keywords chiral enantiomer; 2,2'-naphthol; chemosensor; fluorescence

手性是自然界活性物种的一般特征, 生命现象中的化学过程都是在高度不对称的环境中进行的. 构成机体的物质大多具有一定空间构型, 如组成蛋白质和酶的氨基酸为 *L*-构型, 糖为 *D*-构型, DNA 的螺旋结构为右旋. 在机体的代谢和调控过程中所涉及到的物质(如酶和细胞表面的受体)一般也都具有手性, 在生命过程中发生的各种生物、化学反应过程均与手性的识别和变化有关. 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^[1]. 因此设计和合成对一对手性化合物的对映体具有选择性识别和传感性能的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研究课题^[2~4]. 在众多底物分子中, 手性氨基酸、氨基醇、 α -羟基羧酸及其衍生物等是目前研究较多的几种. 这主要是因为它们大多具有手性异构体; 对于它们的识别在生物科学、医学都有很大的应用价值.

在识别的发展过程中出现了许多方法和技术, 荧光检测与其他分析方法(如吸收光谱)比较, 最大的优点在于极高的灵敏度. 荧光发射信号与物质浓度成比例, 而在测定吸光度时, 物质浓度与吸光度成比例. 荧光检测的浓度范围甚至比吸收光谱低百万倍, 在化学物质的痕量检测中意义重大. 荧光化学传感器的主要机理包括:

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

Received June 9, 2013; revised July 24, 2013; published online August 16, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20872027, 90913001) and the Technological Project of Henan Province (Nos. 132102210388, 132300410055).

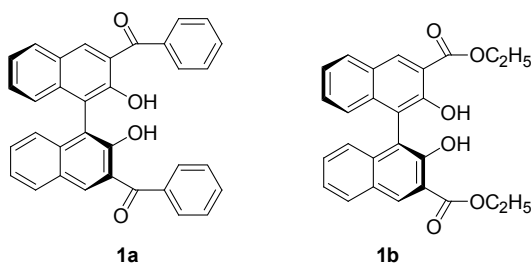
国家自然科学基金(Nos. 20872027, 90913001)、河南省科技厅(Nos. 132102210388, 132300410055)资助项目.

光诱导电子转移(PET)、分子内共轭电荷转移-ICT (intramolecular charge transfer)、刚性效应等. 荧光传感器可以以多种信号方式对物质进行分析^[5-7], 例如: 荧光猝灭、荧光增强、发射波长的变化等. 2,2'-联萘酚类衍生物是在分子识别当中一类重要的化学传感器, 它们由于其独特的结构特性和易修饰的特点, 使其广泛应用于金属离子、阴离子、手性化合物的选择性识别等. 本文主要综述了 2,2'-联萘酚衍生物在对手性异构体的选择性识别和传感氨基酸、氨基醇、 α -羟基羧酸及其衍生物的最新研究进展.

2.1 2,2'-联萘酚衍生物对氨基酸的对映选择性识别

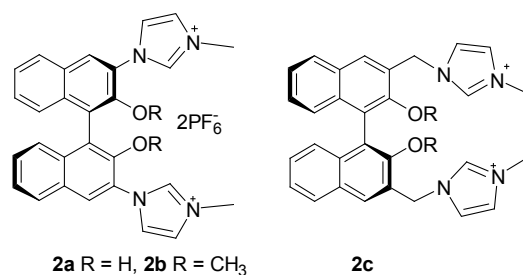
在众多作为手性源的物质中, 氨基酸及其衍生物被广泛用于对映选择性识别的底物. 氢键是分子识别的重要推动力之一, 尽管单个氢键作用的能量很小(4.2~29.4 kJ/mol), 但在受体中多重氢键协同作用可导致对底物强的选择性结合; 氢键因具有一定的方向性和预组织性而被广泛地应用于具有对映选择性识别性能的主体分子的设计, 使得对一些特定构型的客体分子的选择性大大提高^[8,9].

2009年我们课题组^[10,11]报道的传感器 **1** 及它们的对映异构体对不同构型的丙氨酸、苯丙氨酸和苯甘氨酸等阴离子的对映选择性识别性能, 向主体的氯仿溶液中逐渐加入不同构型的客体阴离子时, 荧光淬灭的程度不同, 即 *S*-构型的氨基酸阴离子对主体化合物荧光淬灭的程度强于 *R*-构型的氨基酸阴离子; 而如果向 **1** 的对映体中加入不同构型的氨基酸阴离子时现象正好相反, 即加入 *R*-构型的氨基酸阴离子对主体化合物荧光淬灭的程度强于 *S*-构型的氨基酸阴离子. 表明这一识别过程为对映选择性识别. 进一步的核磁研究表明酚羟基的氢与羧酸根之间能否形成稳定的氢键是产生对映选择性识别的主要影响因素.

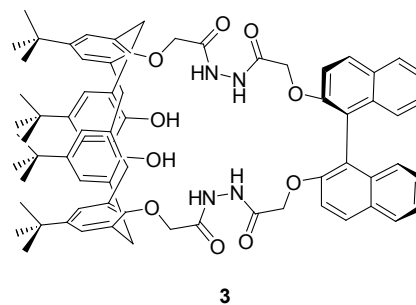


2009年, 余孝其等^[12]报道的传感器 **2** 对不同构型的 *N*-Boc 保护的丙氨酸、丝氨酸、亮氨酸和苯丙氨酸等的对映选择性识别性能, 随着不同构型的客体的加入, 主客体间通过 PET 机制导致萘不同程度的荧光淬灭, 其中主体 **2a** 对 *S*-和 *R*-*N*-Boc 保护的丙氨酸的配位平衡常数比值(K_S/K_R)为 4.5, ¹H NMR 研究表明主体的酚羟基和较

好的刚性结构是导致对映选择性识别的主要影响因素.

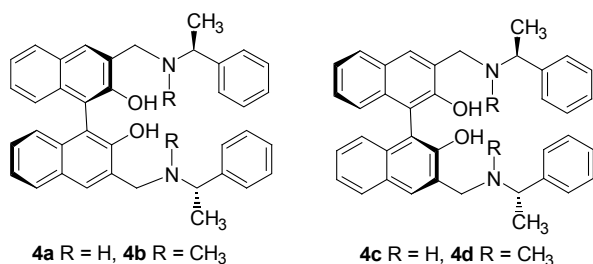


杯芳烃是继冠醚和环糊精后的第三代主体分子, 被广泛应用于主体分子平台的构建. 2009年, 何永炳等^[13]报道了基于杯[4]芳烃传感器 **3** 对不同构型的 *N*-Boc 保护谷氨酸、天冬氨酸及酒石酸和苹果酸盐的对映选择性识别, 实验表明, **3** 对 *S*-和 *R*-构型的 *N*-Boc 保护的谷氨酸盐的 K_S/K_R 为 4.65, 进一步 ¹H NMR 研究表明主客体的氢键的形成是产生对映选择性识别的主要因素.

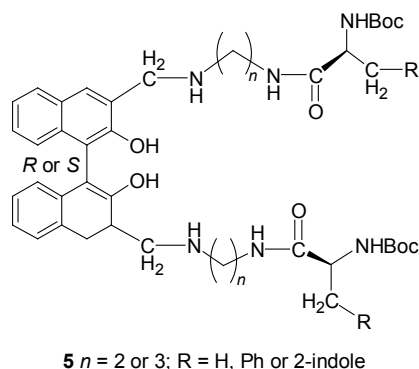


2009年冯小明等^[14]报道了传感器 **4** 在二氯甲烷/正己烷(3:7)中对 *R*-和 *S*-构型的 *N*-Boc 保护的脯氨酸、丙氨酸、苯丙氨酸等进行对映选择性识别性能. 当把 *S*-和 *R*-*N*-Boc 保护的脯氨酸分别加入传感器 **4a** 时其荧光强度增强, 其荧光强度变化的比值 Δef [enantiomeric fluorescence = $(I_R - I_0)/(I_S - I_0)$] 为 10.4, 表现出非常好的对映选择性识别性能, 当把传感器 **4a** 的胺基甲基化后得到的化合物 **4b** 对这些手性氨基酸基本没有对映选择性识别性能, 表明化合物 **4a** 的胺基氢与客体羧酸根形成的氢键是产生对映选择性的主要原因. 当一个手性传感器分子中有多个手性单元时, 在选择性识别过程每个手性单元所起作用是不同的. 改变化合物 **4a** 的轴手性得到化合物 **4c**, 向其溶液中分别加入 *R*-和 *S*-*N*-Boc 保护的脯氨酸时其 $ef=6.6$, 结果表明联萘单元导致其产生对映选择性识别的主要因素.

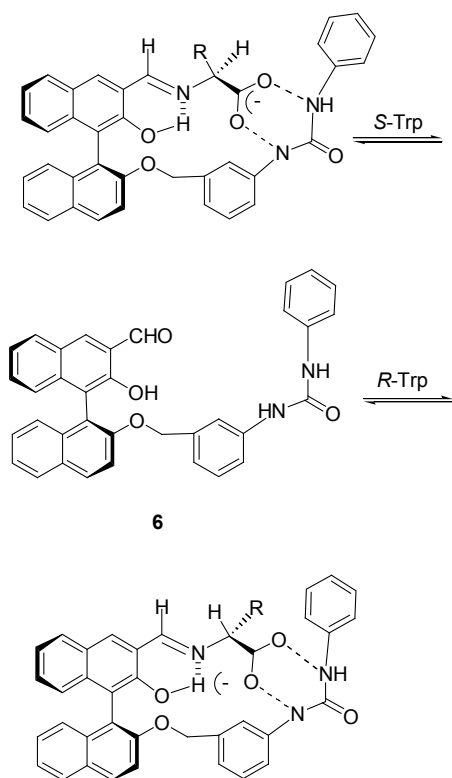
2009年我们课题组^[15-17]设计并合成了一系列基于联萘酚的手性化学传感器 **5** 并利用荧光光谱滴定和 ¹H NMR 实验研究了它们对不同构型的 Boc 保护的丙氨酸、苯丙氨酸和苯甘氨酸等阴离子的对映选择性识别, 研究表明这一系列的手性传感器均具有优良的对丙氨酸、苯



丙氨酸等阴离子的优良的对映选择性识别和传感性能。



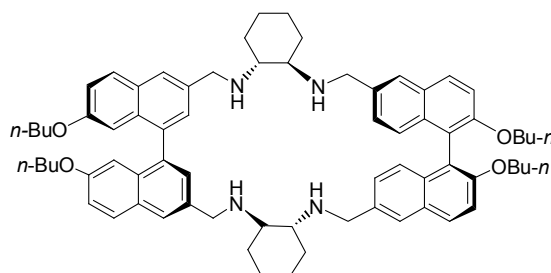
2011年, Tang等^[18]合成了传感器6并研究了其在甲醇中对不同构型的色氨酸等氨基酸的对映选择性识别性能, 6对R-和S-色氨酸的配位平衡常数比值为: $K_R/K_S = 1.91$, 并模拟了化合物6对不同构型的色氨酸的识别模式。



近20年来, 大量基于荧光传感器的研究已被报道,

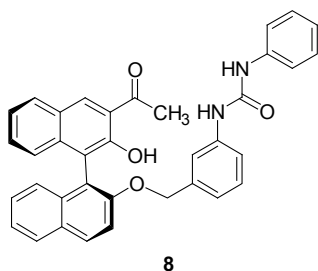
但是这些传感器由于自身的溶解性和主客体之间的相互作用主要是通过氢键等相互作用的因素, 所以它们与客体的相互作用大多是在有机介质中(如DMSO, CHCl₃, CH₃CN等)进行. 但由于在极性介质(如水、醇)中有效识别具有重要生物学意义同时又要克服许多困难如溶剂的溶剂化能、溶剂的竞争、pH值对底物形态的影响、受体的溶解性、作用方式的选择、对识别响应的灵敏度等等, 这就极大地限制了这些受体在水中或生理pH条件下的实际应用. 为了解决能在水等极性溶剂中的选择性识别, 一些带正电荷的受体如多胺^[19,20]、胍盐^[21]、多质子化的氮杂冠醚^[22]、咪唑盐^[23]和含金属离子的传感器^[24]相继被合成. 尤其值得关注的是: 近年来含金属配体络合物的荧光传感器研究吸引了更大的注意力. 这不仅是因为这类金属-配体络合物受体具有良好的可溶于水的特性, 而且因为它们与阴离子客体在极性的竞争介质中(如水、甲醇等)具有更大的亲和力^[25].

朱成建等^[26]设计合成的荧光大环传感器7, 向7中分别加入苯丙氨酸等氨基酸时, 并没有对映选择性识别现象产生, 当传感器中加入Cu²⁺时, 其荧光淬灭, 得到传感器7与Cu²⁺形成了络合物, 而后继续向Cu²⁺络合物传感器中分别加入各种构型氨基酸时, 其荧光有不同程度的增强, 表现出“竞争-取代”机制的对映选择性识别。

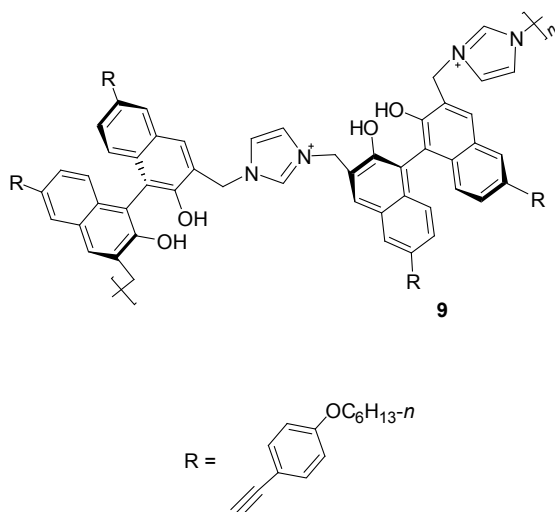


目前手性分离方法主要有非对映体结晶、动力学拆分和色谱法等. 每种方法用于分离特定的手性化合物相对于其他的方法具有优势. 然而对一类手性化合物, 分离方法的选择和优化需要相当长的时间和精力, 而且这些方法没有通用性. 其中手性液液萃取具有效率高、成本低、便于连续操作等特点, 已成为外消旋体分离最具潜力的研究方向. 苏志珊等^[27]设计并合成的含乙酰基的联萘酚萃取剂8对各种外消旋氨基酸具有优良的分离效果(L/D 比值范围从13/1至6.5/1). 并通过计算模拟了对疏水性侧链的氨基酸的萃取主要是通过动力学控制而含有极性侧链的氨基酸主要是热力学控制. 高选择性和通用性可以用于对氨基酸的手性萃取.

生色传感的方法是指在识别过程中使溶液颜色显著的改变, 从而达到肉眼能直接观测的目的. 手性聚合物荧光传感器可以通过放大荧光响应效果来实现对对



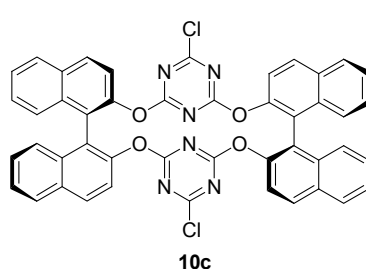
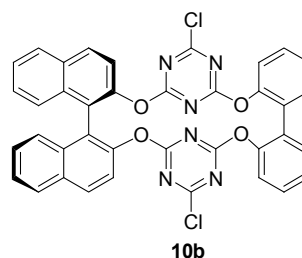
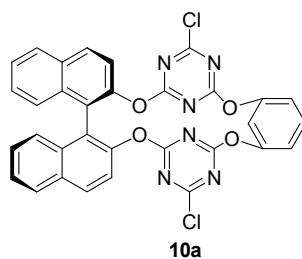
映体的对映选择性识别而产生肉眼能直接观测到其识别效果. 近来成义祥等^[28]报道的利用含联萘酚单元的手性聚合物 **9** 在低浓度条件下通过 ICT 机制对丙氨酸等阴离子的对映选择性识别性能. 向聚合物的四氢呋喃 (5.0×10^{-5} mol/L) 溶液中加入 *L*-丙氨酸阴离子, 随着 *L*-丙氨酸阴离子浓度的增加, 其 420 nm 处的荧光红移至 500 nm 且荧光强度也逐渐增加(溶液由蓝色变为绿色), 而向聚合物中加入 *D*-丙氨酸阴离子, 其荧光发射峰也由 420 nm 红移至 500 nm. 但其荧光强度并不随 *D*-丙氨酸阴离子的浓度的增加而增加. 根据其在 500 nm 处的发光强度变化, 计算出其 $\Delta\epsilon$ 为 8.14.



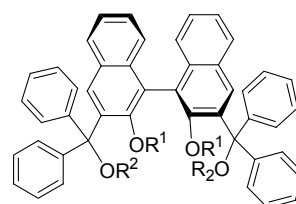
近期我们课题组^[22]报道的传感器 **10** 及其对映体对不同构型的丙氨酸、苯丙氨酸等阴离子的对映选择性识别和传感性能, 当在 *R*-构型的传感器中加入 *R*-构型的氨基酸阴离子时其荧光强度增加 6 倍左右, 而加入 *S*-构型的氨基酸阴离子时其荧光强度基本保持不变, 传感器 **10** 表现出优良的对氨基酸阴离子的映选择性识别识别和传感能力.

2.2 2,2'-联萘酚衍生物用于对氨基醇和手性胺的对映选择性识别

2007 年, 余孝其等^[30]报道设计并合成的传感器 **11** 及其对映体在二氯甲烷中对不同构型苯甘氨酸、苯丙氨酸等氨基醇的对映选择性识别, **11a** 对 *R*-和 *S*-苯丙氨酸



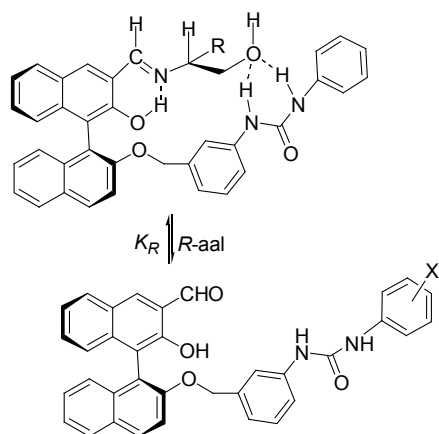
的 Stern-Völmer 常数比值为: $K_{RR}/K_{RS} = 1.26$. 这表明 **11a** 与 *R*-苯丙氨酸形成的配合物比与 *S*-构型的稳定, 同样的实验方法得出它的对映异构体与它正好相反, 并利用核磁共振波谱进一步证实 **11a** 对苯丙氨酸等氨基醇的对映选择性识别.



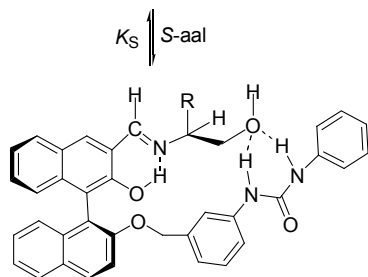
11a $R^1 = R^2 = H$; **11b** $R^1 = H$, $R^2 = Me$; **11c** $R^1 = Me$, $R^2 = H$

2008 年, Kim 等^[31]报道了用 1H NMR 研究了传感器 **12** 对不同构型的丙胺醇、苯丙胺醇等氨基醇的对映选择性识别性能, 当向传感器 **12a** 的氘代苯溶液中分别加入 *S*-和 *R*-丙胺醇时, 位于 δ 9.51 的甲酰基的氢逐渐减弱, 并计算出 **12a** 对丙胺醇的 K_R/K_S 为 3.61, 表现出很好的对映选择性识别能力.

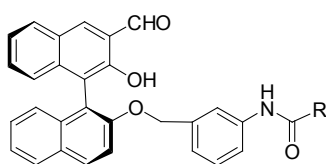
2009 年, Kim 等^[32]还继续研究了传感器 **13** 对不同构型的苯丙氨酸的对映选择性识别性能. 核磁共振研究表明 **13a** 对 *R*-和 *S*-2-氨基-3-苯基-1-丙醇的 K_R/K_S 为 8.51, 表现出优良的对映选择性识别性能的原因可能是由于杂环结构的有利于氢键的形成, 计算机拟合的结果



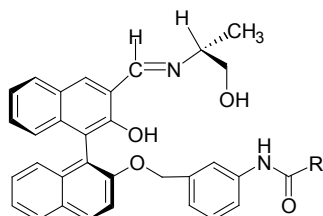
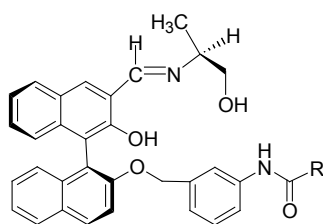
12a X = H, 12b 4-OCH₃, 12c 4-NO₂, 12d 3-CF₃, 12e 3,5-(CF₃)₂



也得出了同样的结论。

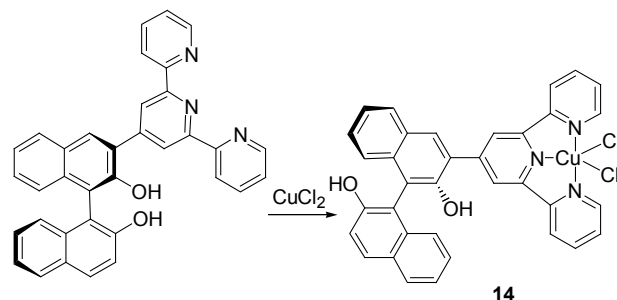


13a R = 2-pyrrole
13b R = 2-indole
13c R = 2-imidazole
13d R = 2-benzo[d]imidazole

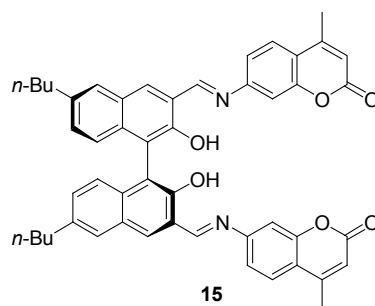


2010年余孝其等^[33]的出色工作是首次报道了利用含 Cu²⁺的手性绿色胶体 **14**, 在为数众多的手性主体分子中, 它对氨基醇的识别效果也是最好的, 充分体现了联萘酚优良的预组织结构在识别中发挥的重要作用。向

含 **14** 的氯仿溶液中加入 *R*-苯甘氨酸, 胶体保持不变, 而加入 *S*-苯甘氨酸后胶体被破坏而发生沉淀; 而如果向 **14** 的对映体中加不同构型的苯甘氨酸时现象正好相反, 即加入 *S*-苯甘氨酸, 胶体保持不变, 加入 *R*-苯甘氨酸胶体沉淀。表明这一过程为对映选择性识别和传感。荧光和紫外光谱研究表明这一识别过程是通过“竞争-取代”机制完成的。开发此类生色传感器, 能够对手性分子快速准确的检测, 这在一些不便使用大型昂贵仪器检测的情况中, 有着显著的优势。

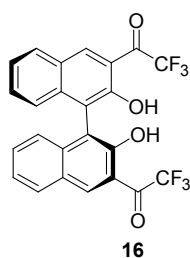


成义祥等^[34]设计并合成的含香豆素单元的联萘酚荧光传感器 **15** 并研究其在低浓度(1.0×10^{-6} mol/L)的四氢呋喃中对氨基醇的对映选择性识别性能, 把 *L*-或 *D*-苯丙氨酸分别逐渐加入 **15** 中, 在一定浓度范围内 ($1.0 \times 10^{-5} \sim 1.8 \times 10^{-4}$ mol/L) 其荧光强度几乎呈线性增加, 主客体间通过 PET 机制形成了 1:1 的络合物并计算出其 $\Delta\epsilon$ 为 3.07。手性 **15** 可以用于在低浓度条件下对苯丙氨酸等的视觉可以直接观察的映选择性荧光传感器。



由于手性合成的广泛开展, 迫切需要快速准确地测定对映体纯度。而利用手性荧光传感器来检测对映体的组成必须先准确测定其浓度。继 2010 年 Pu 等^[35]首次报道了使用两个不同结构的手性化合物的在两个不同荧光发射波长下测定同时测定 *R,S*-扁桃酸的浓度和 *ee* 值后, 2012 年 Pu 等^[36]再次报道了使用一个手性化合物 **16** 同时实现对手性 1,2-二氨基环己烷浓度和 *ee* 值的测定。向 **16** 的二氯甲烷溶液(1.0×10^{-5} mol/L)中加入 (*R,R*)-1,2-二氨基环己烷(5.0×10^{-3} mol/L)时, 其在 370 nm (λ_1)和

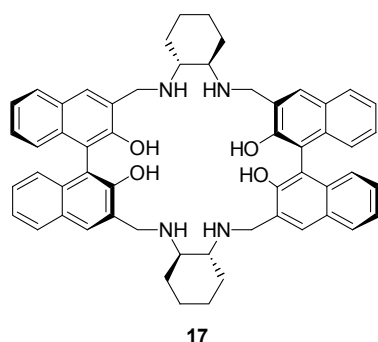
438 nm (λ_2)的荧光发生光谱显著增强, 加入(*S,S*)-1,2-二氨基环己烷(5.0×10^{-3} mol/L)时, 其在 370 nm 的荧光强度增加程度相同, 而在 438 nm 处的荧光发生光谱的增加程度要小很多. 因此, **16** 表现出对 1,2-二氨基环己烷具有很高的灵敏性(λ_1)和对映选择性(λ_2). 利用二氨基环己烷的对映体在两个不同波长(λ_1 , λ_2)的荧光响应可以同时测定其浓度和对映体纯度.



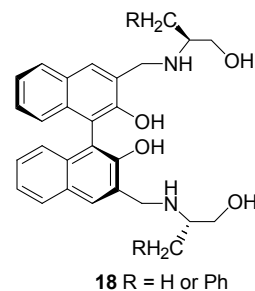
2.3 2,2'-联萘酚衍生物对扁桃酸等 α -羟基羧酸的对映选择性识别和传感

扁桃酸及其衍生物是重要的药物中间体, 被广泛用于合成各种药物^[37, 38], 特别是光学纯的扁桃酸^[39]. 对扁桃酸对映体进行有效的手性拆分和准确的光学纯度测定在不对称合成及单一对映体的药理和药效的研究中具有重要的意义, 因而被广泛应用于对映选择性识别的底物分子^[40, 42].

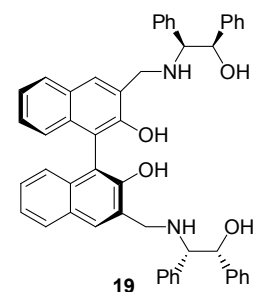
2007 年, Pu 等^[43]研究了传感器 **17** 在苯溶液中(含 2% DME)对不同构型的扁桃酸等 α -羟基羧酸的对映选择性识别和传感性能, 荧光光谱滴定显示 **17** 对 *S*-和 *R*-扁桃酸和六氢扁桃酸的 $\Delta\epsilon$ 分别高达 46 和 80, 核磁共振研究表明主客体间形成了 1:1 的络合物, 主体的氮原子和客体的羧基氢原子形成的多重氢键及主客体络合物的刚性结果是导致其具有高度对映选择性识别的主要因素.



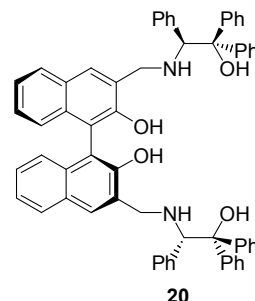
2009 年我们课题组^[44]报道的传感器 **18** 对在水溶液中对 *R*-和 *S*-的扁桃酸的对映选择性识别. 研究结构表明化合物 **18** 对扁桃酸阴离子的 K_R/K_S 为 3.69, 表现出较好的对映选择性识别和传感能力.



2009 年, Pu 等^[45]还报道了传感器 **19** 在苯溶液中(含 0.4% DME)中对不同构型的扁桃酸的对映选择性识别和传感性能, **19** 和 *R* 构型的扁桃酸反应生成了白色悬浮液, 而与 *S*-扁桃酸不能反应, 而化合物 **19** 对映体与 *S*-扁桃酸反应生成了白色悬浮液, 和 *R*-扁桃酸几乎没有反应. 这说明 **19** 对扁桃酸有很好的对映选择性识别能力.

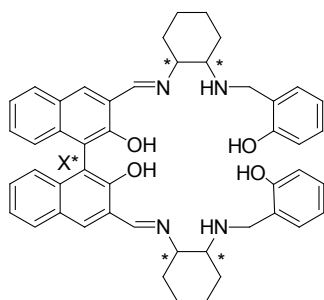


2010 年侯雪龙等^[46]进一步研究了 **20** 对不同构型的扁桃酸等 α -羟基羧酸阴离子的对映选择性识别, 通过荧光滴定结果显示, 当不同构型的 α -羟基羧酸阴离子加入传感器 **20** 中, 一种构型的羧酸阴离子使传感器 **20** 的荧光增强, 而其对映体却使 **20** 的荧光淬灭. **20** 对 *R*-和 *S*-扁桃酸等展现了及其优异的对映选择性识别性能. 通过主客体相互作用前后的核磁图谱看出, **20** 和 *R*-构型的苯乳酸形成了 1:1 的配合物, 并通过密度泛函理论计算了它们之间可能的络合机理. 传感器 **20** 是可以用于对这些羧酸的定量和构型检测.



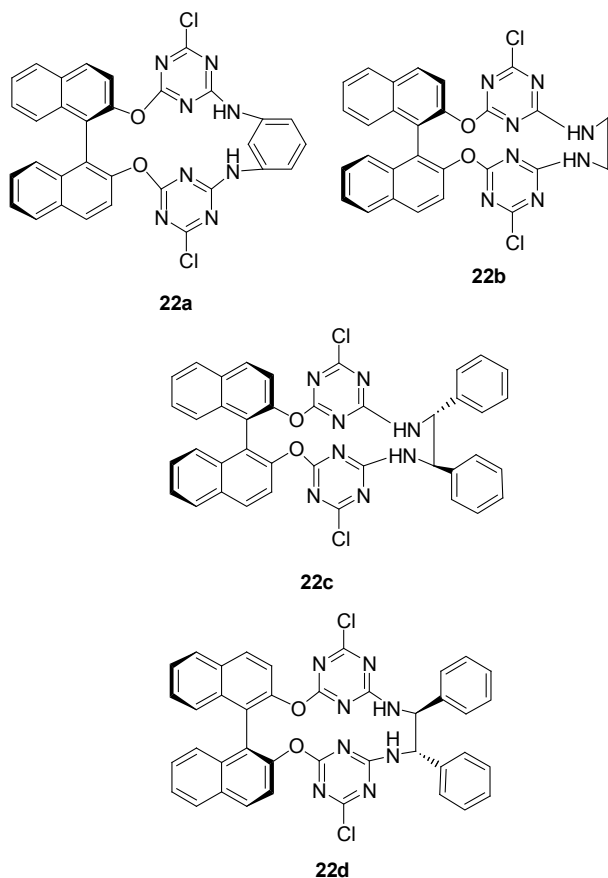
2011 年, 朱成建等^[47]研究了传感器 **21** 对不同构型扁桃酸及其衍生物的对映选择性识别性能, 当在 **21** 的甲苯溶液中加入不同构型的扁桃酸时, 可以观察到传感器 **21** 在 368 nm 的荧光发射峰的荧光强度发生不同程

度的增强, **21** 对 *R*-和 *S*-扁桃酸的 $\Delta\epsilon$ 为 2.39, 表现出一定的对映选择性识别能力。



21a, $X^* = R$, $^* = R$; **21b**, $X^* = S$, $^* = R$; **21c** $X^* = S$, $^* = S$

近期我们课题组^[48]报道了一系列化合物 **22** 在水溶液对不同构型的 α -羟基羧酸阴离子的对映选择性识别, 向传感器 **22** 的水溶液中加入 *R*-构型的羧酸阴离子时其荧光强度增加 2 倍左右, 而加入 *S*-构型的羧酸阴离子时 **22a**, **22b** 的荧光强度增加了大约一倍和 0.5 倍, 而 **22c** 荧光强度基本保持不变, **22c** 表现出优良的对氨基酸阴离子的映选择性识别能力, 进一步研究表明联萘单元是导致其产生优良的对映选择性的主要原因。并计算机模拟了它们之间可能的络合机理。



3 总结

本文综述了基于 2,2'-联萘酚衍生物对手性氨基酸、氨基酸醇和 α -羟基羧酸对映异构体的选择性识别和传感的最新研究进展。具有对映选择性识别和传感性能的手性人工主体化合物的设计合成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, 尤其是基于联萘酚的手性化学传感器表现出优良的对映选择性识别性能。但是基于联萘酚的对映选择性识别性能的研究在应用领域还有待发展, 其发展方向应该是一种灵敏快速有效的检测手性分子对映体的分析工具。总之, 基于联萘酚的手性识别与作用的研究必将吸引更多的关注, 这不仅在理论研究, 而且在实际应用上都展现出了十分诱人 and 极具挑战性的前景。

References

- [1] Lucey, J. F.; Behrman, R. B. *Science* **1963**, *139*, 1295.
- [2] Cheng, P.-F.; Jiao, S.-Y.; Xu, K.-X.; Wang, C.-J. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 280 (in Chinese). (程鹏飞, 焦书燕, 徐括喜, 王超杰, 有机化学, **2013**, *33*, 280.)
- [3] Huang H.; Zheng, L.-F.; Zou, X.-W.; Cheng, Y.-X. *Prog. Chem.* **2008**, *20*, 508 (in Chinese). (黄辉, 郑立飞, 邹小伟, 成义祥, 化学进展, **2008**, *20*, 508.)
- [4] Xu, K.-X.; He, Y.-B.; Qin, H.-J.; Qing, G.-Y.; Liu, S.-Y. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 3042.
- [5] Johnson, K. S.; Needoba, J. A.; Riser, S. C.; Showers, W. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 623.
- [6] McDonagh, C.; Burke, C.-S.; MacCraith, B. D. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 400.
- [7] Borisov, S.-M.; Wolfbeis, O. S. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 423.
- [8] Lee, D. H.; Lee, H. Y.; Lee, K. H. *Chem. Commun.* **2001**, 1188.
- [9] Hennrich, G.; Sonnenschein, H.; Resch-Genger, U. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2805.
- [10] Xu, K.-X.; Qiu, Z.; Zhao, J.-J.; Zhao, J.; Wang, C.-J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 1690.
- [11] Xu, K.-X.; Yang, L.-R.; Wang, Y.-X.; Zhao, J.; Wang, C.-J. *Supramol. Chem.* **2010**, *22*, 563.
- [12] Lu, Q.-S.; Dong, L.; Qin, S.; Hu, C.-W.; Yu, X.-Q. *Org. Lett.* **2009**, *669*.
- [13] Hu, C.-G.; Huang, X.-H.; Chen, Z.-H.; He, Y.-B. *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 157.
- [14] He, X.; Cui, X.; Li, M.; Lin, L.; Feng, X.-M. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5853.
- [15] Xu, K.-X.; Bu, Z.-W.; Huang, K.-J.; Zhao, J.; Wang, C.-J. *Chin. J. Chem.* **2010**, *28*, 803.
- [16] Xu, K.-X.; Wang, Y.-X.; Jiao, S.-Y.; Zhao, J.; Wang, C.-J. *Can. J. Chem.* **2010**, *88*, 367.
- [17] Xu, K.-X.; Cheng, P.-F.; Zhao, J.; Wang, C.-J. *J. Fluoresc.* **2011**, *21*, 991.
- [18] Tang, L.; Wei, G.; Nandhakumar, R. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *9*, 3367.
- [19] Boiocchi, M.; Bonizzoni, M.; Fabbri, L. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3847.
- [20] Bonizzoni, M.; Fabbri, L.; Piovani, G. *Tetrahedron* **2004**, *60*,

- 11159.
- [21] Raker, J.; Glass, T. E. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6113.
- [22] Sancenón, F.; Martínez-Máñez, R.; Miranda, M. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 647.
- [23] Kim, S. K.; Kang, B. G.; Koh, H. S. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4655.
- [24] Fabbri, L.; Foti, F.; Taglietti, A. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2603.
- [25] Kruppa, M.; König, B. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3520.
- [26] Yang, X.; Liu, X.; Shen, K.; Zhu, C.; Cheng, Y. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3510.
- [27] Huang, H.; Nandhakumar, R.; Cho, M.; Su, Z.; Kim, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2653.
- [28] Song, F.; Fei, N.; Li, F.; Zhang, S.; Cheng, Y.; Zhu, C. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2891.
- [29] Xu, K.-X.; Jiao, S.-Y.; Yao, W.-Y.; Xie, E.; Tang, B.-W.; Wang, C.-J. *Chirality* **2012**, *24*, 646.
- [30] Wang, Q.; Chen, X.; Tao, L.; Wang, L.; Xiao, D.; Yu, X.-Q.; Pu, L. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 97.
- [31] Nandhakumar, R.; Ryu, J.; Park, H.; Tang, L.; Choi, S.; Kim, K. M. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 7704.
- [32] Nandhakumar, R.; Soo, A. Y.; Hong, J.; Hamb, S.; Kima, K. M. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 666.
- [33] Chen, X.; Huang, Z.; Chen, S.-Y.; Li, K.; Yu, X.-Q.; Pu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7297.
- [34] Jiao, J.; Liu, X.; Mao, X.; Li, J.; Cheng, Y.; Zhu, C. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 317.
- [35] Yu, S.; Pu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17698.
- [36] Yu, S.; Plunkett, W.; Kim, M.; Pu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20282.
- [37] Shi, J.-H.; Cheng, X.-W.; Yan, W. *Chin. J. Pharm. Anal.* **2009**, *29*, 1681 (in Chinese).
(施介华, 程向炜, 严巍, 药物分析杂志, **2009**, *29*, 1681.)
- [38] Xu, K.-X.; Wu, X.-J.; He, Y.-B.; Liu, S.-Y.; Qing, G.-Y.; Meng, L.-Z. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 833.
- [39] Xu, G.-Y.; Li, M.-H.; Liu, L.-L. *Pharmaceutical Intermediate Manual*, Chemical Industry Press, Beijing, **2000**, p. 164 (in Chinese).
(许关煜, 李敏华, 刘玲玲, 医药中间体手册, 化学工业出版社, 北京, **2000**, p. 164.)
- [40] Liu, H.-L.; Hou, X.-L.; Pu, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 382.
- [41] Shirakawa, S.; Moriyama, A.; Shimizu, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5957.
- [42] Heo, J.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 941.
- [43] Li, Z.-B.; Lin, J.; Sabat, M.; Hyacinth, M.; Pu, L. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4905.
- [44] Xu, K.-X.; Chen, P.-F.; Wang, Y.-X.; Zhao, J.; Wang, C.-J. *Supramol. Chem.* **2009**, *21*, 618.
- [45] Liu, H.-L.; Hou, X.-L.; Pu, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 382.
- [46] Liu, H.-L.; Peng, Q.; Wu, Y.-D.; Chen, D.; Wu, Y.-D.; Hou, X.-L.; Sabat, M.; Pu, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 602.
- [47] Yang, X.; Liu, X.; Shen, K.; Fu, Y.; Zhang, M.; Zhu, C.-J.; Cheng, Y.-X. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 6011.
- [48] Xu, K.-X.; Jiao, S.-Y.; Yao, W.-Y.; Kong, H.-J.; Zhang, J.-L.; Wang, C.-J. *Sens. Actuators, B* **2013**, *177*, 384.

(Qin, X.)