

共价键链杯芳烃-四硫富瓦烯超分子体系研究进展

赵邦屯^{*,a} 朱卫民^{*,b}^(a) 洛阳师范学院化学化工学院 洛阳 471022)^(b) 郑州大学化学与分子工程学院 郑州 450010)

摘要 综述了共价键链的杯芳烃-四硫富瓦烯超分子主体化合物的设计合成及其在电化学调控的分子识别、离子调节的电子转移行为和分子组装等领域的研究进展。

关键词 杯芳烃; 四硫富瓦烯; 分子识别; 电子转移; 分子组装

Progress on Covalently Bonded Calixarene-Tetrathiafulvalene Supramolecules

Zhao, Bangtun^{*,a} Zhu, Weimin^{*,b}^(a) College of Chemistry and Chemical Engineering, Luoyang Normal University, Luoyang 471022)^(b) College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract The main focus of this review is on the supramolecular calixarene-tetrathiafulvalene chemistry. The general aspects of molecular design of calixarene-tetrathiafulvalene systems are reviewed on the attachment of tetrathiafulvalene unit(s) on the calixarene framework through the upper rims or lower rims, and the structurally related thiocalixarene and calixpyrroles and so on. This survey is also presented from the view of supramolecular application of calixarene-tetrathiafulvalene systems in electrochemically molecular recognition, ion-mediated electron transfer, molecular assembly, molecular switches and devices etc.

Keywords calixarene; tetrathiafulvalene; molecular recognition; electron transfer; molecular assembly

超分子电化学(Supramolecular Electrochemistry)是超分子化学与电化学相互融合的前沿领域^[1]。超分子电化学反应的体系主要有两类: 一是主体拥有分子识别位点, 同时有一个或多个电化学活性单元; 二是主体拥有分子识别位点, 客体具有电化学活性单元。常见的研究分子识别的主体有冠醚、环糊精、杯芳烃、葫芦脲以及环番等大环化合物^[2], 常见的电化学活性单元有金属茂、有机醌、钌联吡啶配合物和四硫富瓦烯等化合物。杯芳烃(Calixarene)是继冠醚、环糊精之后的第三代超分子主体化合物^[3], 三十多年来, 在分子识别、分子组装、酶模拟、化学传感器和催化等方面取得了突飞猛进的发展并展现了独特的魅力^[4]。近年来, 类杯芳烃化合物, 尤其是硫桥杯芳烃(Thiocalixarene)和杯吡咯(Calixpyrrole)等作为杯芳烃家族的新成员, 由于其更加灵活的构象变化和衍生化可能性, 在分子识别和组装方面引起了广泛

的研究兴趣^[5](Scheme 1)。四硫富瓦烯(Tetrathiafulvalene, 简称 TTF)是一种稳定、可逆的两电子给体, 在有机导电材料、导电 LB 膜、有机铁磁体、非线性光学材料、分子梭、分子开关、分子导线、传感器等有机功能材料领域有着非常重要的应用^[6](Scheme 1)。近年来, 将 TTF 单元引入到杯芳烃平台开发新型超分子体系, 越来越受到人们的关注^[7]。本文主要结合我们课题组在这方面的研究, 综述共价键链杯芳烃-四硫富瓦烯超分子体系的研究进展。

1 杯[4]芳烃-四硫富瓦烯衍生物

1.1 上缘修饰

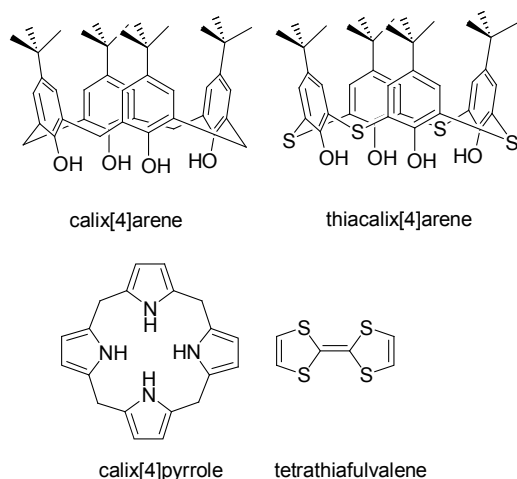
1997 年, Regnouf de Vains 等^[8]通过亚胺键将 TTF 引入到传统杯[4]芳烃的上缘, 合成了首例杯芳烃-四硫富瓦烯衍生物 **1** (Scheme 2)。与母体 TTF 相比, 因亚胺

* E-mail: zbt@lynu.edu.cn; zhuwm@zzu.edu.cn

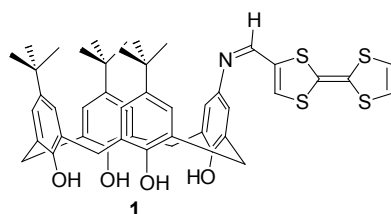
Received April 13, 2014; revised May 9, 2014; published online June 3, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21172105, 20872058).

国家自然科学基金(Nos. 21172105, 20872058)资助项目。



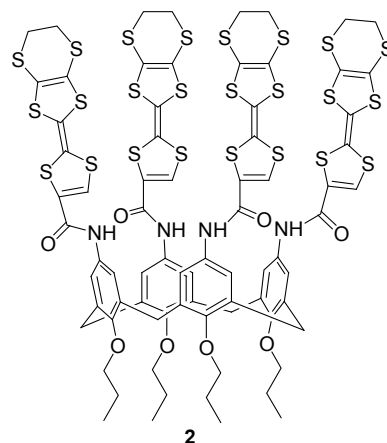
Scheme 1



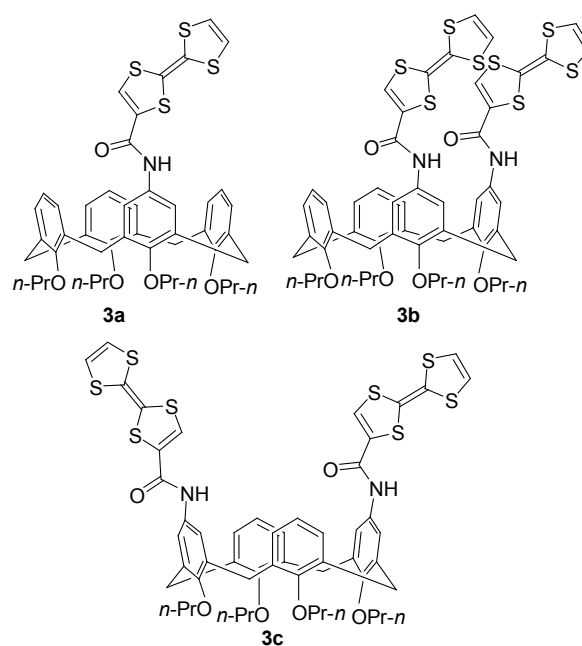
Scheme 2

基的吸电子作用, 化合物 **1** 的氧化还原峰略微正移. 当向 **1** 中逐渐加入三乙胺时, 氧化还原峰渐渐负移, 原因在于酚氧负离子的形成, 供电子作用使得 TTF 单元更容易被氧化. 同时, 紫外吸收光谱和核磁滴定实验证明了三乙胺存在下酚氧负离子的形成.

2011 年, Kim 等^[9]将 TTF 单元通过酰胺键在杯芳烃的上缘进行修饰, 得到了锥式构象和 1,3-交替构象的杯芳烃-四硫富瓦烯衍生物 **2** (Scheme 3). 通过紫外滴定、核磁滴定和电化学方法研究发现, 锥式构象 **2** 对 HP_2O_3^- 离子有极强的识别作用, 氧化还原峰电位正移达 453 mV, 这是目前基于 TTF 单元识别 HP_2O_3^- 离子峰电位变化最大的报道. 一般情况下, 当向基于 TTF 氧化还原开关的受体分子中加入阴离子时, 由于阴离子能够稳定 TTF 氧化生成的自由基阳离子($\text{TTF}^{\cdot+}$)和二价阳离子(TTF^{2+}), 使得 TTF 更容易被氧化, 氧化还原峰电位降低. 然而, 与以往报道所不同的是, Kim 等首次发现了加入阴离子, 氧化还原峰电位正移的现象. 这可能是由于未加阴离子时, 由于对丙氧基苯胺基的供电子作用, 电子从对丙氧基苯胺基向 TTF 单元转移, 使得受体分子的 TTF 单元比母体 TTF 更容易被氧化, 而当加入阴离子如 HP_2O_3^- 时, 抑制了这种电子转移的进行, 因此氧化还原电位增大. 同年, Lhoták 等^[10]合成了不同取代类型的杯芳烃-四硫富瓦烯衍生物 **3** (Scheme 4), 其中 **3b** 能够显著识别 H_2PO_4^- 离子, 实验证明酰胺键的数目



Scheme 3



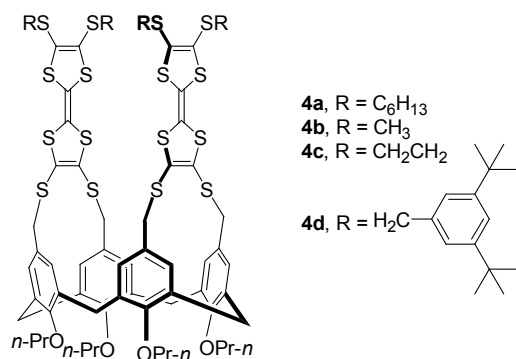
Scheme 4

以及在杯芳烃平台的位置取向对阴离子的识别至关重要.

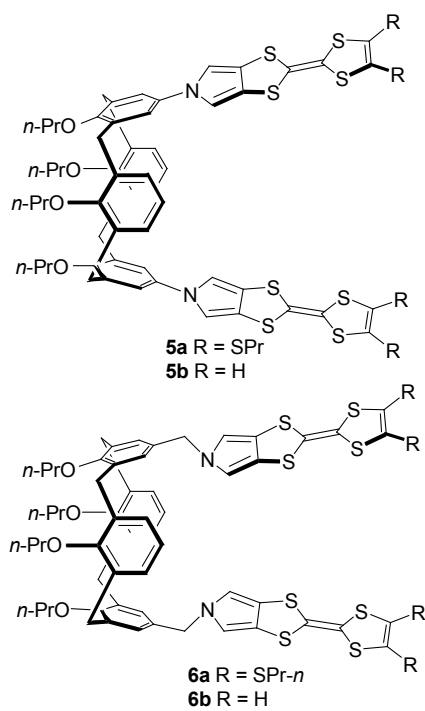
2011 年, Azov 等^[11]报道了杯芳烃-四硫富瓦烯衍生物 **4** (Scheme 5), 其可以用来识别吡啶阳离子. 2013 年, 该课题组^[12]又合成了分子钳结构的杯芳烃-四硫富瓦烯衍生物 **5** (Scheme 6), 由于杯芳烃骨架的灵活性和四硫富瓦烯的供电子性质, 这类化合物能够与缺电子化合物, 如 7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷(TCNQ)、9-二氰亚甲基-2,4,7-三硝基苄(TNF)络合, 形成肉眼可观察的深色电荷转移复合物.

1.2 下缘修饰

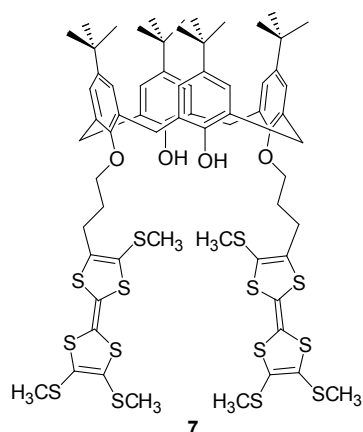
2005 年, Sallé 等^[13~15]利用简便的方法首次将 TTF 单元引入到杯芳烃的下缘, 设计合成了化合物 **7** (Scheme 7)及许多双杯芳烃-四硫富瓦烯衍生物 **8** 和 **9**



Scheme 5

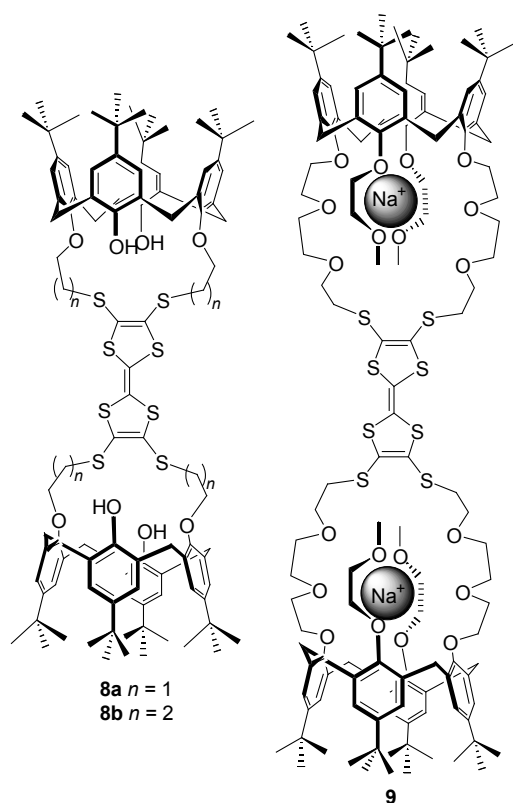


Scheme 6



Scheme 7

(Scheme 8). 循环伏安实验表明化合物 **7** 和 **8** 的电化学行为不同于简单的 TTF 化合物. 电化学实验和核磁滴定表明化合物 **9** 能够选择性识别 Na⁺. 2006 年, 该课题

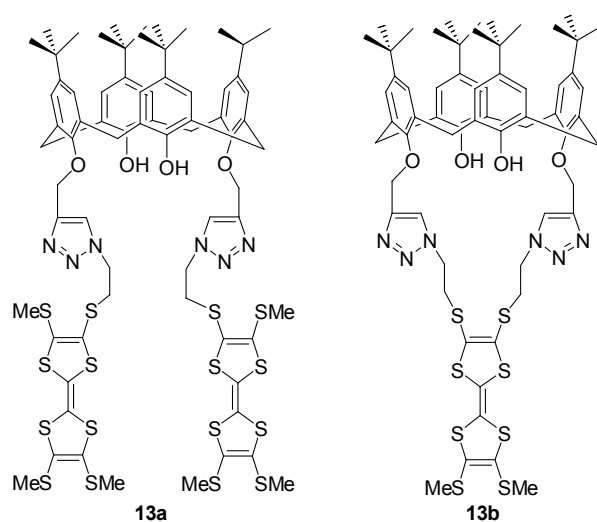
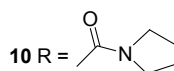
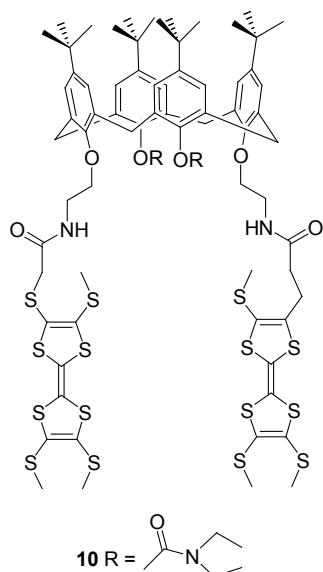


Scheme 8

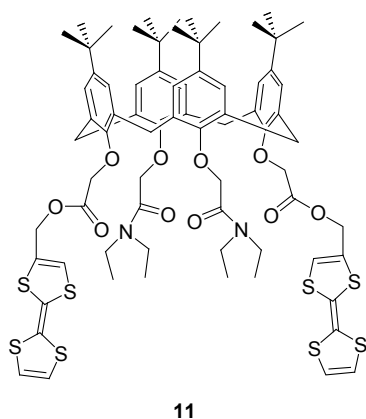
组^[16]还通过酰胺键或酯基合成了杯芳烃-四硫富瓦烯衍生物 **10** 和 **11** (Scheme 9), 其中化合物 **10** 对 H₂PO₄⁻, CH₃COO⁻ 和 C₆H₅COO⁻ 离子具有很强的亲和力, 化合物 **11** 可以与 Na⁺ 键合从而形成 TTF 二聚体.

2010 年, 我们课题组^[17]利用烷基链或醚链合成了杯芳烃-四硫富瓦烯衍生物 **12** (Scheme 10), 紫外-可见光谱研究发现, 金属离子如 Na⁺, K⁺, Ba²⁺ 等能够促进化合物 **12** 与四氯对苯醌的分子间电子转移. 2013 年, 我们课题组^[18]利用 Cu(I) 催化的“点击反应”合成三氮唑连接的杯芳烃-四硫富瓦烯衍生物 **13** (Scheme 11), 并研究了金属离子如 Pb²⁺, Sc³⁺, Zn²⁺ 诱导的与四氯对苯醌分子间的电子转移行为, 结果表明不同的金属离子对电子转移的能力不同, 同时, 对于同一金属离子, 化合物 **13a** 的电子转移能力大于 **13b**, 表明了配位作用、构象和分子柔韧性等对分子间电子转移行为有重要影响, 这对于开发基于四硫富瓦烯超分子体系分子间电子转移具有重要意义.

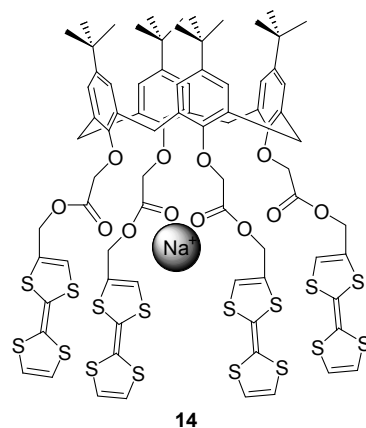
2010 年, Sallé 等^[19]通过酯基将 TTF 单元引入杯芳烃的下缘, 合成了含有四个 TTF 单元的化合物 **14** (Scheme 12). 其表现出两个准可逆的氧化还原过程, 说明化合物的刚性结构并没有影响 TTF 单元之间的相互作用, 四个 TTF 单元几乎表现出完全重合的氧化还原过程. 核磁滴定研究发现, 化合物 **14** 能够有效识别



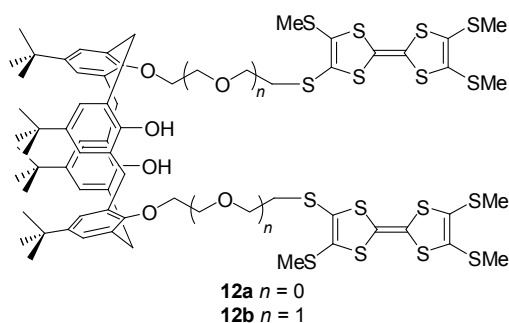
Scheme 11



Scheme 9



Scheme 12



Scheme 10

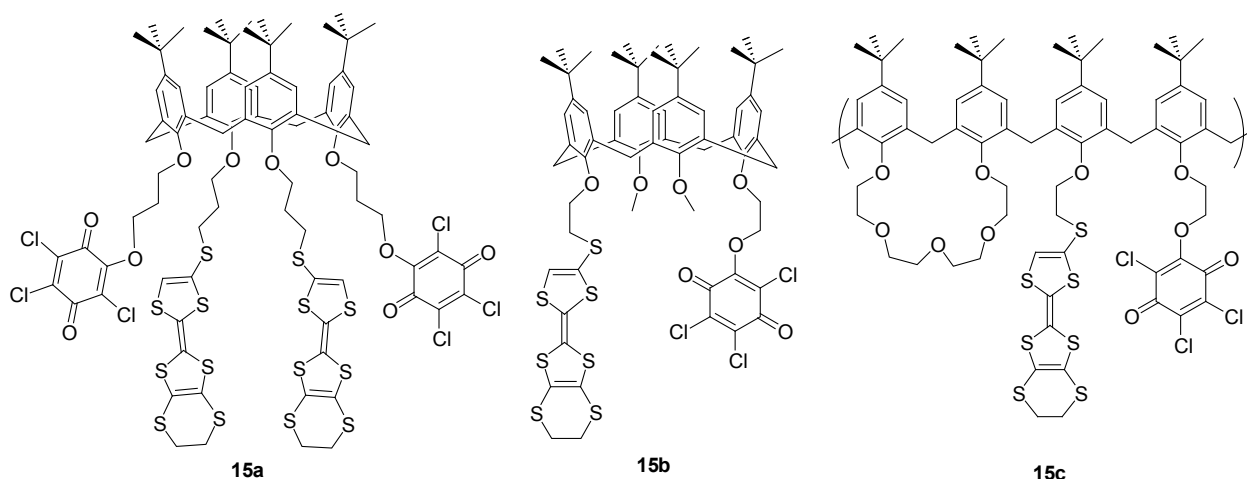
Na^+ . 电化学测试表明, 当加入 Na^+ 离子时, 化合物 **14** 的第一个氧化峰变窄, 而第二个氧化峰没有变化, 说明 Na^+ 与受体分子络合, 导致杯芳烃构象重组, 显示了对 Na^+ 离子的识别能力.

Zhang 等^[7d,20]将电子给体 TTF、电子受体四氯对苯醌(Q)和冠醚功能基连接到杯芳烃的下缘, 先后合成了化合物 **15a**, **15b**, **15c** (Scheme 13), 在金属离子如 Sc^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} 存在下, 三种化合物中的 TTF 单元均发生被

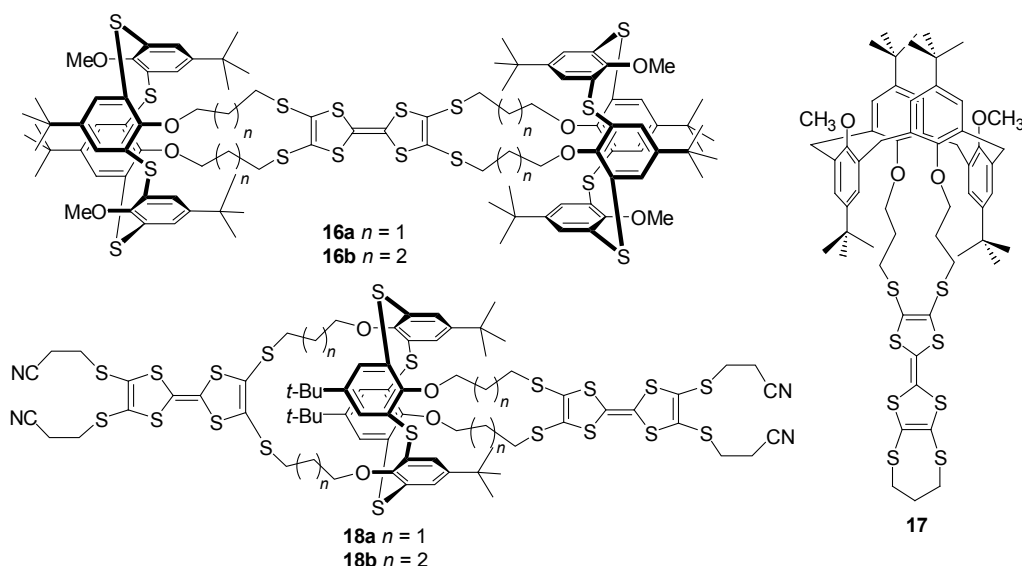
氧化现象, 电子自旋共振(ESR)光谱表明发生了分子内电子转移. 有趣的是, 当接着向 **15c** 中加入 Na^+ 时, Na^+ 与冠醚结合产生的静电排斥作用几乎能够猝灭 Zn^{2+} 诱导的电子转移, 而向猝灭体系中继续加入 Sc^{3+} 或 Pb^{2+} , 电子转移过程又重新恢复. 这些研究对于开发金属离子调控的分子内电子转移超分子化合物提供了一种新的思路.

2 硫桥杯[4]芳烃-四硫富瓦烯衍生物

2010 年, 我们课题组^[21]通过高度稀释的方法, 合成了首例双硫桥杯芳烃-四硫富瓦烯衍生物 **16**, 并通过对电化学测试研究了其对 Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} 离子的识别行为, 其中化合物 **16a** 能够选择性的识别 Ag^+ 离子. 此外, 还报道了 1,3-交替构象硫桥杯芳烃-四硫富瓦烯超分子化合物 **17** 和 **18** 的合成及晶体结构^[22] (Scheme 14).



Scheme 13



Scheme 14

最近,我们课题组^[23]利用 Cu(I)催化的“点击反应”合成三氮唑连接的化合物 **19** 和 **20** (Scheme 15), 并研究了金属离子, 如 Pb^{2+} , Sc^{3+} , Zn^{2+} 诱导的与四氯对苯醌的分子间电子转移行为. 结果表明, 对于同一金属离子, 具有柔性 TTF 边臂化合物 **20** 比化合物 **19** 的电子转移更为有效.

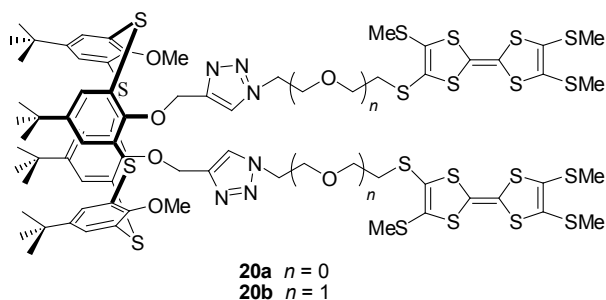
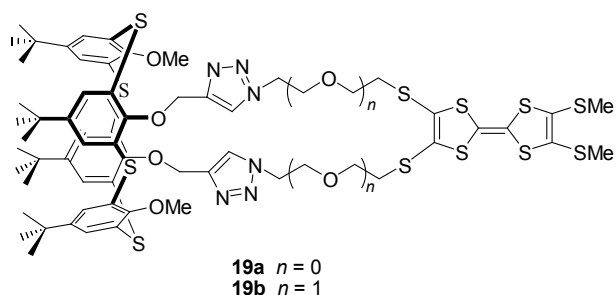
3 杯[4]吡咯-四硫富瓦烯衍生物

阴离子广泛存在于自然界和生物体内, 在生命科学、医学和化学过程中起着非常重要的作用, 设计和合成能够识别阴离子的受体分子是当前研究的热点之一, 基于杯[4]吡咯的探针由于其优良的选择性和识别能力, 已经成为阴离子传感器研究领域的前沿.

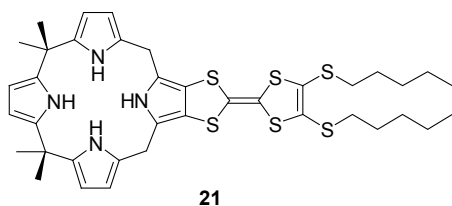
2003 年, Jeppesen 和 Becher 课题组^[24]报道了首例基于 TTF 单元的阴离子传感器, 他们将 TTF 单元引入到

杯[4]吡咯的边缘, 得到了具有电化学活性的杯[4]吡咯-四硫富瓦烯化合物 **21** (Scheme 16). 其对 F^- , Cl^- , Br^- 离子具有识别作用, 当向受体的乙腈溶液中逐渐加入 Br^- 时, 第一个氧化峰电位负移, 归结为负电荷从阴离子 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}^-$ 向 TTF 中心的离域, 降低了 TTF 中心的电子云密度; 而第二个氧化峰电位不变, 但峰电流增大, 这是由于 Br^- 也发生了氧化还原反应, 其电位与 TTF 的第二氧化峰电位接近, 随着 Br^- 浓度增大, 峰电流增大.

2004 年, Jeppesen 和 Sessler 等^[25]首次合成了包含四个 TTF 单元的杯[4]吡咯化合物 **22** (Scheme 17). 一般情况下, 杯[4]吡咯骨架以 1,3-交替构象存在, 能够夹心式地识别缺电子的客体分子, 形成 1:2 的电荷转移复合物, 而当加入阴离子 Cl^- 时, 杯[4]吡咯由 1,3-交替构象向锥形构象转化, 并且伴随着溶液颜色的变化, 最终将客体分子释放出来, 实现了离子调控的分子识别. 化合物 **22a** 可用于 Cl^- 调控的识别富勒烯的研究^[26], 还可以



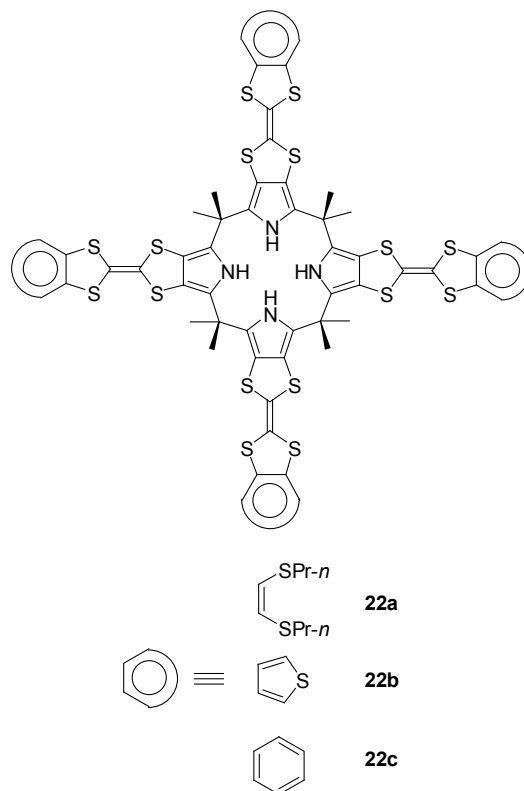
Scheme 15



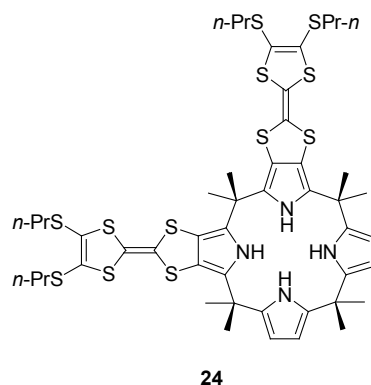
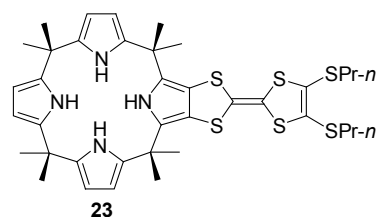
Scheme 16

用于离子调控的电子转移体系^[7c]。此外, 化合物 **22a**, **22b**, **22c** 可以作为比色传感器识别 1,3,5-三硝基苯、2,4,6-三硝基苯酚、2,4,6-三硝基甲苯等炸药类分子, 表明恰当地的合成材料能够用来辨别有差异的客体分子^[27]。同时, 当向化合物 **22b** 和电子受体 $\text{Li}^+@C_{60}$ 的混合物中逐渐加入 Cl^- 时, 可以诱导电子转移生成 1:1 的自由基离子对, 当继续加入四乙基氯化铵时, 电子转移逆转, 这种性质对于设计新的电荷存储设备及有机电池具有重大意义^[28]。

2006 年, Levillain, Sessler 和 Jeppesen 课题组^[29]合成了一系列杯[4]吡咯-四硫富瓦烯衍生物 **23** 和 **24** (Scheme 18), 其对卤素离子(Cl^- , Br^-)有很好的识别作用。在 1,2-二氯乙烷溶液中采用等温滴定量热法进行测量, 结果发现, 随着与杯[4]吡咯骨架相连的 TTF 数目的增加, 杯[4]吡咯衍生物与阴离子的键合能力增强, 但离子选择性降低。循环伏安法研究表明, 二者对 Cl^- 和 Br^- 有很好的响应, 当加入 1 equiv. 的 Cl^- 时, 化合物 **23** 的第一氧化峰电位负移高达 145 mV。2009 年, 该课题组^[30]将杯[4]吡咯-四硫富瓦烯化合物固定到金介质表面制成了能够识别 Cl^- 的自组装单分子膜。

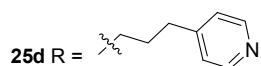
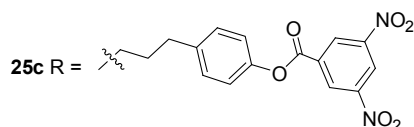
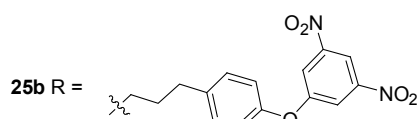
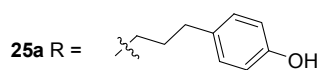
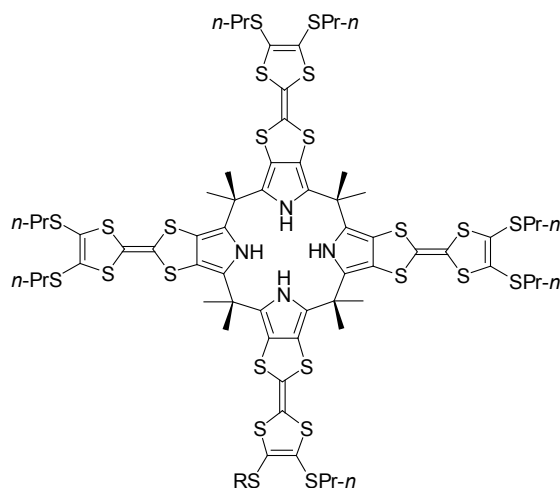


Scheme 17



Scheme 18

2011 年以来, Nielsen 等^[31]连续报道了杯[4]吡咯-四硫富瓦烯化合物 **25** (Scheme 19), 其中 **25a** 在酸或碱的作用下能够发生构象转化, 作为分子开关有效识别 1,3,5-三硝基苯, 有望用于构建先进的纳米级分子器件; **25b** 可以用作阴离子比色传感器识别 Cl^- , Br^- , CN^- 和 AcO^- ; **25c** 可以识别 1,3,5-三硝基苯; **25d** 可以用于开发



Scheme 19

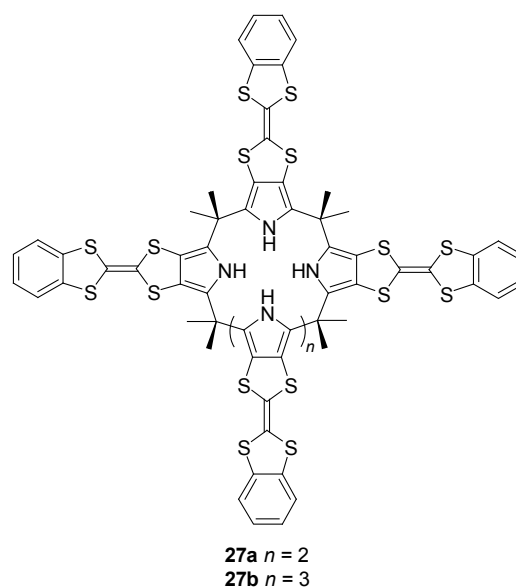
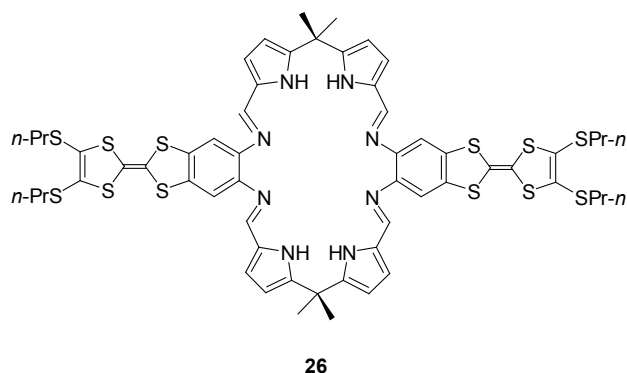
配位驱动的超分子开关. 2011 年, Sessler 等^[32]合成了杯吡咯-四硫富瓦烯衍生物 **26**, 并通过三氟乙酸催化的缩合反应一步得到苯并四硫富瓦烯-杯[n]吡咯衍生物($n=5$ 或 6) **27a** 和 **27b** (Scheme 20). 与 **27b** 相比, **27a** 由于氢键和大环的包合作用能够选择性的识别 Cl^- ^[33].

4 其他类型杯芳烃-四硫富瓦烯衍生物

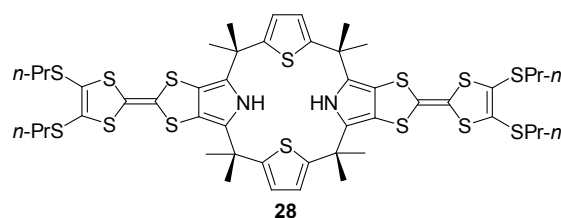
2006 年, Diederich 等^[34]利用偶合反应合成了多种间苯二酚杯[4]芳烃-四硫富瓦烯衍生物, 用于开发新型的电化学分子开关. 2007 年, Jeppesen 等^[35]报道了首例含有两个 TTF 单元的杯[2]吡咯[2]噻吩衍生物 **28** (Scheme 21), 其与电子受体 TCNQ 能够形成稳定的络合物, 并且通过电子自旋共振光谱、X 单晶衍射和红外光谱得到了证实.

5 结束语

综述可见, 传统杯芳烃由于合成修饰容易, 构象可控制, 识别位点丰富, 通过共价键将电化学活性的



Scheme 20



Scheme 21

四硫富瓦烯单元引入到杯芳烃的上缘或下缘可以获得电化学调控的分子识别新体系. 传统杯芳烃-四硫富瓦烯衍生物不但可以电化学调控识别金属阳离子、阴离子和分子, 同时, 还可以与电子接受体单元构筑非氧化性阳离子调节的分子内或分子间的电子转移体系, 金属离子的种类、配位作用差异、分子构象和柔韧性等因素对电子转移有重要影响. 对于硫桥杯芳烃-四硫富瓦烯衍生物, 硫桥杯芳烃由于其构象更加易变和对过渡金属离子的识别倾向性, 因此, 可以用来电化学调控识别过渡金属离子, 同时, 还可以与电子接受体单元构筑非氧化性阳离子调节的分子间的电子转移体系, 并且与传统杯

芳烃-四硫富瓦烯衍生物比较有显著差异. 对于杯吡咯-四硫富瓦烯衍生物, 由于杯吡咯易于与阴离子形成多重氢键的特点, 因此, 可以用来电化学调控识别阴离子, 同时, 还可以构筑阴离子调节的可逆分子间电子转移体系. 总之, 利用杯芳烃易于修饰的特点和四硫富瓦烯特有的氧化还原性质及优异的给电子能力, 通过分子设计, 可以合成制备各类杯芳烃-四硫富瓦烯衍生物, 在分子识别、分子开关、分子器件等研究领域中有广泛应用, 尤其对开发离子调节电子转移体系具有重要指导意义. 相信在不远的未来, 将电化学活性四硫富瓦烯单元通过共价键链接到大环杯芳烃(如杯[6]芳烃和杯[8]芳烃)以及其他杂杯芳烃的超分子体系将得到广泛的研究和应用开发, 也一定会成为超分子电化学领域研究的热点.

References

- [1] Kaifer, A. E.; Gómez-Kaifer, M. *Supramolecular Electrochemistry*, Wiley-VCH Weinheim, New York, **1999**.
- [2] (a) Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495.
(b) Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.
(c) Nakamura, A.; Inoue, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 966.
(d) Fukuhara, G.; Mori, T.; Wada, T.; Inoue, Y. *Chem. Commun.* **2005**, 4199.
(e) Pattabiraman, M.; Natarajan, A.; Kaanumalle, L. S.; Ramamurthy, V. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 529.
(f) Yang, C.; Ke, C. F.; Liang, W. T.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Liu, Y.; Inoue, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13786.
(g) Kim, J. S.; Quan, D. T. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3780.
(h) Yuan, Z.; Chen, J. P.; Zeng, Y.; Li, Y. Y.; Han, Y. B.; Li, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 6256.
(i) Yuan, Z.; Zheng, S. J.; Zeng, Y.; Chen, J. P.; Han, Y. B.; Li, Y. Y.; Li, Y. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 718.
- [3] (a) Gutsche, C. D. In *Calixarenes*, Ed.: Stoddard, J. F., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**, Vol. 1.
(b) Vicens, J.; Böhrer, V. *Calixarene: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**.
(c) Wang, K.; Guo, D. S.; Liu, Y. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8758.
(d) Wang, Y. X.; Guo, D. S.; Cao, Y.; Liu, Y. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 8058.
- [4] (a) Mandolini, L.; Ungaro, R. *Calixarenes in Action*, Imperial College Press, London, **2000**.
(b) Asfari, Z.; Böhrer, V.; Harrowfield, J.; Vicens J. *Calixarenes 2001*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **2001**.
(c) Harrowfield, J.; Vicens J. *Calixarenes in the Nano-World*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2006**.
(d) Guo, D. S.; Liu, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5907.
(e) Wang, Z.; Guo, D. S.; Zhang, J.; Liu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1709 (in Chinese).
(王振, 郭东升, 张捷, 刘育, 化学学报, **2012**, *70*, 1709.)
- [5] (a) Wang, M. X. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 182.
(b) Morohashi, N.; Narumi, F.; Iki, N.; Hattori, T.; Miyano, S. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5291.
(c) Liu, D. M.; Zheng S. Z.; Li, J. F.; An, S. J. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 398 (in Chinese).
(刘冬美, 郑松志, 李俊峰, 安胜姬, 有机化学, **2008**, *28*, 398.)
(d) Xue, M.; Hu, S. Z.; Chen, C. F. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1697 (in Chinese).
(薛敏, 胡树振, 陈传峰, 化学学报, **2012**, *70*, 1697.)
- [6] (a) Yamada, J.; Sugimoto, T. *TTF Chemistry*, Springer Verlag, Heidelberg, **2004**.
(b) Shibaeva, R. P.; Yagubskii, E. B. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5347.
(c) Canevet, D.; Sallé, M.; Zhang, G.; Zhang, D.; Zhu, D. *Chem. Commun.* **2009**, 2245.
(d) Zhu, Y. L.; Zhou, X. X.; Yin, Q. F.; Cao, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 34 (in Chinese).
(朱玉兰, 周鑫鑫, 尹起范, 曹丽, 有机化学, **2009**, *29*, 34.)
(e) Leng, F. S.; Yin, B. Z.; Shen, Y. J. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 1875 (in Chinese).
(冷丰收, 尹炳柱, 沈永嘉, 有机化学, **2008**, *28*, 1875.)
(f) Zhao, B. T.; Liu, L. W.; Li, X. C.; Qu, G. R. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 254.
- [7] (a) Blesa, M. J.; Zhao, B. T.; Allain, M.; Derf, F. L.; Sallé, M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1906.
(b) Park, J. S.; Karnas, E.; Ohkubo, K.; Chen, P.; Kadish, K. M.; Fukuzumi, S.; Bielawski, C.; Hudnall, T. W.; Sessler, J. L. *Science* **2010**, *329*, 1324.
(c) Fukuzumi, S.; Ohkubo, K.; D'Souza, F.; Sessler, J. L. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9801.
(d) Sun, F.; Hu, F.; Zhang, G. X.; Zheng, Q. Y.; Zhang, D. Q. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 183.
- [8] Regnoui de Vains, J. B.; Sallé, M.; Lamartine, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 2461.
- [9] Lee, M. H.; Cao, Q. Y.; Kim, S. K.; Sessler, J. L.; Kim, J. S. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 870.
- [10] Flidrová, K.; Tkadlecová, M.; Lang, K.; Lhoták, P. *Dyes Pigm.* **2011**, *92*, 668.
- [11] Düker, M. H.; Gómez, R.; Velde, C. M. L. V.; Azov, V. A. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2881.
- [12] Düker, M. H.; Schäfer, H.; Zeller, M.; Azov, V. A. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4905.
- [13] Zhao, B. T.; Blesa, M. J.; Mercier, N.; Derf, F. L.; Sallé, M. *Supramol. Chem.* **2005**, *17*, 465.
- [14] Zhao, B. T.; Blesa, M. J.; Mercier, N.; Derf, F. L.; Sallé, M. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6254.
- [15] Blesa, M. J.; Zhao, B. T.; Allain, M.; Mercier, N.; Sallé, M. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2005**, *180*, 1475.
- [16] (a) Zhao, B. T.; Blesa, M. J.; Mercier, N.; Derf, F. L.; Sallé, M. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1164.
(b) Zhao, B. T.; Blesa, M. J.; Derf, F. L.; Canevet, D.; Benhaoua, C.; Mazari, M.; Allain, M.; Sallé, M. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10768.
(c) Lyskawa, J.; Sallé, M.; Balandier, J. Y.; Derf, F. L.; Levillain, E.; Allain, M.; Viel, P.; Palacin, S. *Chem. Commun.* **2006**, 2233.
- [17] (a) Zhao, B. T.; Chen, J. Q.; Qu, G. R. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 1424 (in Chinese).
(赵邦屯, 陈俊清, 渠桂荣, 有机化学, **2007**, *27*, 1424.)
(b) Zhao, B. T.; Zhu, X. M.; Peng Q. M.; Yan, Z. N.; Derf, F. L.; Sallé, M. *Cent. Eur. J. Chem.* **2011**, *9*, 1102.
(c) Zhao, B. T.; Liu, L. W.; Ding, J. J.; Qu, G. R. *Chem. J. Chin. Univ.* **2011**, *32*, 2103 (in Chinese).
(赵邦屯, 刘连委, 丁静静, 渠桂荣, 高等学校化学学报, **2011**, *32*, 2103.)
- [18] Zhao, B. T.; Zhu, X. M.; Chen, X. H.; Yan, Z. N.; Zhu, W. M. *Chin. Chem. Lett.* **2013**, *24*, 573.
- [19] Lyskawa, J.; Canevet, D.; Allain, M.; Sallé, M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5868.
- [20] Sun, F.; Hu, F.; Zhang, G. X.; Zheng, Q. Y.; Zhang, D. Q. *J. Org.*

- Chem.* **2011**, 76, 6883.
- [21] Zhao, B. T.; Zhou, Z.; Yan, Z. N.; Belhadj, E.; Derf, F. L.; Sallé, M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 5815.
- [22] (a) Zhao, B. T.; Guo, W. B.; Hu, P. Z. *Heterocycles* **2010**, 81, 1661.
(b) Zhao, B. T.; Li, J. J.; Zhou, Z.; Yan, Z. N.; Zhu, W. M. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2012**, 28, 828.
- [23] Peng, Q. M. *M. S. Thesis*, Zhengzhou University, Zhengzhou, **2011** (in Chinese).
(彭奇鸣, 硕士论文, 郑州大学, 郑州, **2011**.)
- [24] Nielsen, K. A.; Jeppesen, J. O.; Levillain, E.; Becher, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 187.
- [25] Nielsen, K. A.; Cho, W. S.; Jeppesen, J. O.; Lynch, V. M.; Becher, J.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16296.
- [26] (a) Nielsen, K. A.; Cho, W. S.; Sarova, G. H.; Petersen, B. M.; Bond, A. D.; Becher, J.; Jensen, F.; Guldi, D. M.; Sessler, J. L.; Jeppesen, J. O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 6848.
(b) Nielsen, K. A.; Sarova, G. H.; Martín Gomis L.; Fernández Lázaro, F.; Stein, P. C.; Sanguinet, L.; Levillain, E.; Sessler, J. L.; Guldi, D. M.; Sastre-Santos, Á.; Jeppesen, J. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 460.
(c) Nielsen, K. A.; Martín-Gomis L.; Sarova, G. H.; Sanguinet, L.; Gross, D. E.; Fernández-Lázaro, F.; Stein, P. C.; Levillain, E.; Sessler, J. L.; Guldi, D. M.; Sastre-Santos, Á.; Jeppesen, J. O. *Tetrahedron* **2008**, 64, 8449.
(d) Nielsen, K. A.; Cho, W. S.; Sarova, G. H.; Petersen, B. M.; Bond, A. D.; Becher, J.; Jensen, F.; Guldi, D. M.; Sessler, J. L.; Jeppesen, J. O. *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7002.
- [27] (a) Kim, D. S.; Lynch, V. M.; Nielsen, K. A.; Johnsen, C.; Jeppesen, J. O.; Sessler, J. L. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, 395, 393.
(b) Park, J. S.; Le Derf, F.; Lynch, V. M.; Bejger, C. M.; Sessler, J. L.; Nielsen, K. A.; Johnsen, C.; Jeppesen, J. O. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 848.
(c) Zhu, W. B.; Park, J. S.; Sessler, J. L.; Gaitas, A. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, 123501.
(d) Park, J. S.; Yoon, K. Y.; Kim, D. S.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W.; Johnston, K. P.; Sessler, J. L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2011**, 108, 20913.
- [28] Fukuzumi, S.; Ohkubo, K.; Kawashima, Y.; Kim, D. S.; Park, J. S.; Jana, A.; Lynch, V. M.; Kim, D.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15938.
- [29] Nielsen, K. A.; Cho, W. S.; Lyskawa, J.; Levillain, E.; Lynch, V. M.; Sessler, J. L.; Jeppesen, J. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2444.
- [30] Jensen, L. G.; Nielsen, K. A.; Breton, T.; Sessler, J. L.; Jeppesen, J. O.; Levillain, E.; Sanguinet, L. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 8128.
- [31] (a) Nielsen, K. A.; Bähring, S.; Jeppesen, J. O. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 11001.
(b) Nielsen, K. A.; Stein, P. C. *Org. Lett.* **2011**, 13, 6176.
(c) Nielsen, K. A. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 5616.
(d) Bähring, S.; Olsen, G.; Stein, P. C.; Kongsted, J.; Nielsen, K. A. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 2768.
- [32] Bejger, C.; Davis, C. M.; Park, J. S.; Lynch, V. M.; Love, J. B.; Sessler, J. L. *Org. Lett.* **2011**, 13, 4902.
- [33] Park, J. S.; Bejger, C.; Larsen, K. R.; Nielsen, K. A.; Jana, A.; Lynch, V. M.; Jeppesen, J. O.; Kim, D.; Sessler, J. L. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2685.
- [34] Frei, M.; Diederich, F.; Tremont, R.; Rodriguez, T.; Echegoyen, L. *Helv. Chim. Acta* **2006**, 89, 2040.
- [35] Poulsen, T.; Nielsen, K. A.; Bond, A. D.; Jeppesen, J. O. *Org. Lett.* **2007**, 9, 5485.

(Zhao, X.)