

• 研究论文 •

## 新型受体呋喃并[3',4':5,6]吡啶并[2,3-c]吡唑的合成及对阴离子的识别研究

史达清<sup>\*a</sup> 李燕<sup>b</sup> 石春玲<sup>c</sup> 王海营<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> 苏州大学材料与化学化工学部 江苏省有机合成重点实验室 苏州 215123)

(<sup>b</sup> 徐州师范大学化学化工学院 徐州 221116)

(<sup>c</sup> 东南大学化学化工学院 制药工程研究所 南京 210096)

**摘要** 设计并合成了5种呋喃并[3',4':5,6]吡啶并[2,3-c]吡唑受体分子, 利用紫外-可见吸收光谱考察了其与F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>等阴离子的作用. 结果表明该类受体分子与阴离子形成氢键配合物, 导致呋喃并吡啶并吡唑受体的光谱发生变化. 测定了配合物的结合比和稳定常数, 发现受体化合物对F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>离子具有良好的选择性, 对其它多种阴离子无影响. Job曲线表明受体分子与阴离子间形成1:1型的配合物.

**关键词** 呋喃并[3',4':5,6]吡啶并[2,3-c]吡唑; 阴离子识别; 氢键作用

## Synthesis of New Anion Receptors Based on Furo[3',4':5,6]pyrido[2,3-c]pyrazole and Their Anion Recognition

Shi, Daqing<sup>\*a</sup> Li, Yan<sup>b</sup> Shi, Chunling<sup>c</sup> Wang, Haiying<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> Key Laboratory of Organic Synthesis of Jiangsu Province, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Suzhou University, Suzhou 215123)

(<sup>b</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221116)

(<sup>c</sup> College of Chemistry and Chemistry Engineering, Institute of Pharmaceutical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096)

**Abstract** Five new receptors containing furo[3',4':5,6]pyrido[2,3-c]pyrazole core were synthesized. The properties of the receptors with anions such as F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> and H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> were examined by UV-Vis spectroscopy. The results showed that the receptors have good selectivity to F<sup>-</sup> and AcO<sup>-</sup>. However, no obvious changes were observed on the other anions. The Job plot indicated that a 1:1 stoichiometry complex was formed between the receptors and anions. The results also showed hydrogen-bonding interaction was formed between the receptors and anions.

**Keywords** furo[3',4':5,6]pyrido[2,3-c]pyrazole; anion recognition; hydrogen-bonding interaction

主客体分子间的相互作用与相互识别, 特别是具有光学信息响应功能的主客体之间的相互作用, 是目前超分子化学研究领域的前沿课题之一<sup>[1,2]</sup>. 利用比色法检测某些阴离子, 具有操作简单、无需贵重仪器等优点, 更是引人注目<sup>[3,4]</sup>. 由于阴离子在生物学、临床诊断和环

境监测方面具有重要的作用, 设计和合成能选择性地键合阴离子物种的人工受体, 越来越受到人们的广泛关注, 并成为当前超分子化学研究领域的重要课题<sup>[5~11]</sup>.

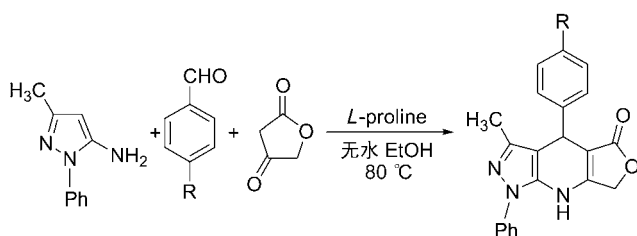
在分子识别研究中, 氢键是阴离子识别研究中的重要作用方式之一. 因此, 引入可与目标客体分子形成氢

\* E-mail: dqshi@suda.edu.cn

Received October 6, 2008; revised November 12, 2008; accepted December 12, 2008.

苏州大学人才引进科研启动基金和江苏省有机合成重点实验室开放课题资助项目.

键的识别基团是受体分子设计的重要途径之一,如:胺、酰胺、硫脲/脲、胍、吡咯和酚羟基等<sup>[12-15]</sup>. 在前期研究工作的基础上<sup>[16]</sup>, 我们设计并合成了咪唑并[3',4':5,6]吡啶并[2,3-*c*]吡啶受体分子(结构见 Scheme 1), 利用取代基不同来完成主体分子对阴离子客体的识别. 研究表明, 该类受体分子对  $\text{AcO}^-$  和  $\text{F}^-$  均具有良好的识别能力.



1 R=F, 2 R=NO<sub>2</sub>, 3 R=CH<sub>3</sub>, 4 R=OCH<sub>3</sub>, 5 R=H

图式 1 主体分子的结构式

Scheme 1 Molecular structure of receptors

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂: 所用试剂均为分析纯, 未作进一步处理. 乙腈为色谱纯. 所用阴离子为其四丁基铵盐, 均为 Alfa Aesar 公司产品, 使用前未作进一步纯化.

吸收光谱采用岛津 UV-2501PC 紫外可见分光光谱仪(1 cm 石英池), 红外光谱用 Tensor 27 型红外光谱仪(KBr 压片); 核磁共振用 Bruker DPX-400 MHz 核磁共振波谱仪(DMSO-*d*<sub>6</sub>, TMS 内标)表征.

### 1.2 主体化合物合成与表征

将 5-氨基吡啶(10 mmol)与对位取代苯甲醛(10 mmol)和季酮酸(10 mmol)以及 *L*-脯氨酸(1 mmol)溶于 2 mL 无水乙醇中, 于 80 °C 下搅拌 2 h 左右, 出现白色沉淀. 过滤, 粗产物用无水乙醇和 DMF 重结晶, 分别得到化合物 1, 2, 3, 4 和 5.

1: 白色固体, 产率 97%, m.p.: 249~250 °C; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 1.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.81 (d,  $J=16.0$  Hz, 1H, CH), 4.87 (d,  $J=16.0$  Hz, 1H, CH), 4.98 (s, 1H, CH), 7.11~7.15 (m, 2H, ArH), 7.33 (dd,  $J=8.4, 5.6$  Hz, 2H, ArH), 7.40~7.44 (m, 1H, ArH), 7.52~7.56 (m, 4H, ArH), 10.26 (s, 1H, NH); IR (KBr)  $\nu$ : 3296, 3066, 2943, 2858, 1718, 1641, 1599, 1542, 1476, 1391, 1343, 1257, 1155, 1103, 1064, 1027, 857, 799, 761, 698 cm<sup>-1</sup>. HRMS calcd for C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: 361.1227, found 361.1228 (M<sup>+</sup>).

2: 黄色固体, 产率 96%, m.p.: 228~230 °C; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 1.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.85 (d,

$J=16.0$  Hz, 1H, CH), 4.90 (d,  $J=16.0$  Hz, 1H, CH), 5.18 (s, 1H, CH), 7.31 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H, ArH), 7.37 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H, ArH), 7.41~7.45 (m, 1H, ArH), 7.52~7.56 (m, 4H, ArH), 10.28 (s, 1H, NH); IR (KBr)  $\nu$ : 3274, 3057, 2851, 1718, 1639, 1598, 1540, 1476, 1391, 1346, 1254, 1132, 1102, 1064, 1021, 912, 867, 767, 703 cm<sup>-1</sup>. HRMS calcd for C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: 388.1172, found 388.1159 (M<sup>+</sup>).

3: 淡粉色固体, 产率 96%, m.p.: 222~224 °C; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 1.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.80 (d,  $J=16.0$  Hz, 1H, CH), 4.86 (d,  $J=16.0$  Hz, 1H, CH), 4.88 (s, 1H, CH), 7.10 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H, ArH), 7.16 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H, ArH), 7.40~7.47 (m, 2H, ArH), 7.52~7.56 (m, 3H, ArH), 10.20 (s, 1H, NH); IR (KBr)  $\nu$ : 3321, 3046, 2922, 2863, 1721, 1641, 1591, 1541, 1473, 1437, 1393, 1357, 1222, 1133, 1102, 1063, 1022, 843, 761, 699 cm<sup>-1</sup>. HRMS calcd for C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: 357.1477, found 357.1479 (M<sup>+</sup>).

4: 白色固体, 产率 95%, m.p.: 230~232 °C; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 1.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.80 (d,  $J=16.0$  Hz, 1H, CH), 4.86 (d,  $J=16.0$  Hz, 1H, CH), 4.88 (s, 1H, CH), 6.68 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H, ArH), 7.18 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H, ArH), 7.40~7.44 (m, 1H, ArH), 7.52~7.63 (m, 4H, ArH), 10.19 (s, 1H, NH); IR (KBr)  $\nu$ : 3318, 3048, 2941, 2856, 1724, 1646, 1595, 1535, 1473, 1391, 1358, 1255, 1216, 1137, 1102, 1062, 1019, 904, 844, 795, 759, 698 cm<sup>-1</sup>. HRMS calcd for C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: 373.1426, found 373.1412 (M<sup>+</sup>).

5: 白色固体, 产率 97%, m.p.: 296~299 °C; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 1.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.81 (d,  $J=16.0$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.87 (d,  $J=16.0$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.93 (s, 1H, CH), 7.19 (t,  $J=2.8$  Hz, 1H, ArH), 7.27~7.33 (m, 4H, ArH), 7.42 (t,  $J=6.4$  Hz, 1H, ArH), 7.52~7.58 (m, 4H, ArH), 10.24 (s, 1H, NH); IR (KBr)  $\nu$ : 3330, 3061, 3021, 2849, 1722, 1643, 1598, 1540, 1474, 1392, 1350, 1254, 1223, 1135, 1104, 1063, 1020, 911, 835, 794, 762, 701 cm<sup>-1</sup>. HRMS calcd for C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: 343.1326, found 343.1322 (M<sup>+</sup>).

### 1.3 紫外可见(UV-Vis)光谱滴定

分别移取 1 mL 受体 1, 2, 3, 4, 5 的乙腈溶液( $2 \times 10^{-5}$  mol/L)于一系列 10 mL 容量瓶中, 分别加入  $\text{F}^-$ ,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  阴离子的四丁基铵盐的乙腈溶液, 用乙腈稀释至刻度. 稀释后, 各种阴离子的浓度为受体浓度的 50 倍, 混合均匀后静置于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱(CH<sub>3</sub>CN 作参比).

分别移取 1 mL 受体 1, 2, 3, 4, 5 的乙腈溶液( $2 \times 10^{-5}$

mol/L)于一系列 10 mL 容量瓶中, 分别加入不同体积的阴离子  $F^-$  的四丁基铵盐的乙腈溶液, 用乙腈稀释至刻度. 混合均匀后静置, 于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱 ( $CH_3CN$  作参比).

方法同上, 分别加入不同体积  $AcO^-$  阴离子的四丁基铵盐的乙腈溶液, 于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱 ( $CH_3CN$  作参比).

利用 Job 法<sup>[17]</sup>测受体分子与阴离子的配位比. 以受体 **1** 为例, 使受体分子与客体分子的总浓度恒定 ( $4 \times 10^{-5}$  mol/L), 分别改变受体与客体的摩尔分数, 以未加客体的受体溶液作参比, 于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 阴离子客体诱导受体化合物吸收光谱的变化

图 1 列出了乙腈中受体分子 **1** 加入不同阴离子后紫外-可见吸收光谱的变化. 从图中可看出受体分子 **1** 对 6 种不同阴离子有着不同的光谱响应. 在不加阴离子时, 由于分子内电荷转移(ICT)<sup>[18]</sup>, 受体分子 **1**, **2**, **3**, **4**, **5** 均在约 264 nm 处有吸收峰, 加入阴离子  $AcO^-$ ,  $F^-$  时均能引起受体分子 **1**, **2**, **3**, **4**, **5** 吸收光谱的显著变化, 但是对  $H_2PO_4^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $Cl^-$  及  $Br^-$  几乎没有响应. 说明对  $F^-$ ,  $AcO^-$  这两种阴离子有显著效应.

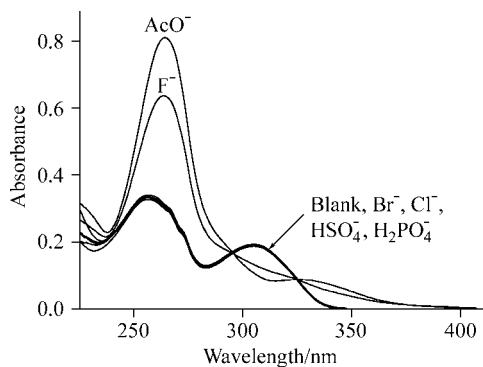


图 1 乙腈中 5 倍量的阴离子存在下受体 **1** ( $2 \times 10^{-5}$  mol/L) 的吸收光谱

Figure 1 Absorption spectra of **1** ( $2 \times 10^{-5}$  mol/L) in acetonitrile in the presence of 5 equiv. of anions

图 2 为受体分子 **1** 加入不同浓度  $AcO^-$  离子后, 吸收光谱的变化, 从图中可以看出加入  $AcO^-$  离子后, 随着  $AcO^-$  浓度的增大, 在 344 nm 处吸光度逐渐减小, 并发生蓝移, 并从 344 nm 处蓝移至 308 nm 处, 在 308 nm 处出现新的吸收峰, 同时随着  $AcO^-$  浓度的增大, 264 nm 处也出现新的吸收峰, 此峰为形成新的配合物的吸收峰, 吸光度逐渐增大. 同时可明显观察到在 295 nm 和 326 nm 处各有一个等吸收点, 说明有稳定配合物生成.

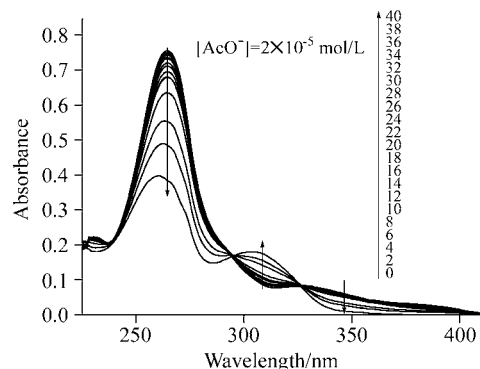


图 2  $AcO^-$  存在时受体 **1** ( $2 \times 10^{-5}$  mol/L) 在乙腈中的吸收光谱

Figure 2 Absorption spectra of host **1** ( $2 \times 10^{-5}$  mol/L) in acetonitrile with increasing  $AcO^-$  concentration

图 3 显示了受体分子 **1** 加入不同浓度  $F^-$  的光谱变化, 随着  $F^-$  浓度的增大, 受体分子 **1** 在 264 nm 处吸光度逐渐增大, 307 nm 处吸光度逐渐减小, 344 nm 处吸光度略微增大, 并发生红移, 从 344 nm 处红移至 382 nm 处. 同时可明显观察到在 294 和 327 nm 处各有一个等吸收点, 说明有稳定配合物生成.

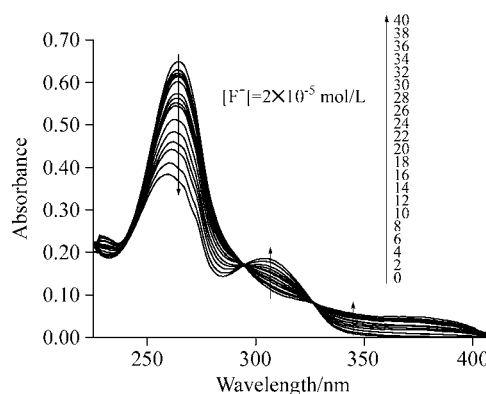
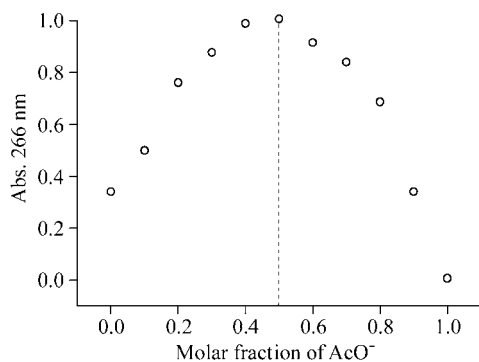
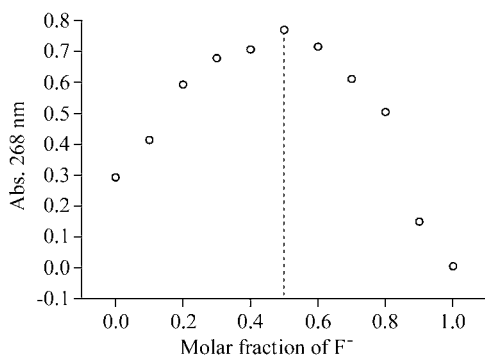


图 3  $F^-$  存在时受体 **1** ( $2 \times 10^{-5}$  mol/L) 在乙腈中的吸收光谱

Figure 3 Absorption spectra of host **1** ( $2 \times 10^{-5}$  mol/L) in acetonitrile with increasing  $F^-$  concentration

### 2.2 受体分子 **1**, **2**, **3**, **4** 和 **5** 的阴离子配合物的稳定常数

由受体分子 **1**, **2**, **3**, **4** 和 **5** 的吸收光谱随阴离子浓度变化引起的吸收光谱改变可见, 配合物吸收光谱中均出现两个等吸收点, 表明主客体分子间形成了具有确定化学计量比的稳定配合物. 采用 Job plot 法测定配合物的配合比, 受体分子与阴离子形成 1:1 型稳定配合物(以受体分子 **1** 为例, 图 4, 图 5). 根据阴离子配合物最大吸收波长处吸光度值随阴离子浓度变化曲线, 按 1:1 型阴离子-受体配合物关系式可计算出配合物的稳定常数<sup>[19]</sup>.

图4 Complex 1-AcO<sup>-</sup>配合物的工作曲线Figure 4 Job plot for complex 1 and AcO<sup>-</sup>图5 Complex 1-F<sup>-</sup>配合物的工作曲线Figure 5 Job plot for complex 1 and F<sup>-</sup>

$$A = A_0 + \frac{A_{\text{lim}} - A_0}{2c_0} \left\{ c_0 + c_A + \frac{1}{K_a} - \left[ \left( c_0 + c_A + \frac{1}{K_a} \right)^2 - 4c_0c_A \right]^{1/2} \right\}$$

其中  $A_0$ ,  $A$ ,  $A_{\text{lim}}$  分别为受体分子及当阴离子存在时的吸光度和吸光度变化的极限值;  $c_0$  为受体的浓度;  $c_A$  为加入阴离子的浓度;  $K_a$  为阴离子-受体配合物的稳定常数. 其他受体分子的分析与受体分子 **1** 类似. 根据上述公式计算得到配合物的稳定常数列于表 1, 并以受体 **1** 为例, 作出其与 F<sup>-</sup> 和 AcO<sup>-</sup> 的曲线拟合图(图 6 和图 7).

表 1 乙腈中受体分子与 AcO<sup>-</sup> 和 F<sup>-</sup> 配合物的稳定常数  $K_a$  (mol<sup>-1</sup>·L)

Table 1 Association constants  $K_a$  (mol<sup>-1</sup>·L) between receptors and F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup> in acetonitrile solution

Receptor	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		F <sup>-</sup>	
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$K_a/(\text{mol}^{-1}\cdot\text{L})$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$K_a/(\text{mol}^{-1}\cdot\text{L})$
1	265 nm	$2.96 \times 10^5$	265 nm	$7.40 \times 10^5$
2	265 nm	$2.46 \times 10^5$	266 nm	$2.67 \times 10^5$
3	265 nm	$1.24 \times 10^5$	265 nm	$1.42 \times 10^5$
4	265 nm	$1.02 \times 10^5$	265 nm	$1.21 \times 10^5$
5	265 nm	$2.40 \times 10^5$	265 nm	$2.41 \times 10^5$

经计算得出, 随着苯环上取代基的不同, 不同受体

分子对同一种离子的作用呈现出一定的规律性. 当苯环上取代基为 F 时, 形成氢键的结合力最大, 这是由于 F 具有很强的吸电子能力和很大的电负性, 使得受体分子中 NH 质子的酸性增强, 更易形成氢键. 其它受体分子随着取代基吸电子能力的增强(OCH<sub>3</sub><CH<sub>3</sub><H<NO<sub>2</sub>), 受体分子中 NH 质子的酸性亦增强, 形成氢键的能力增强, 使其与阴离子的结合能力增强, 阴离子配合物稳定常数增大<sup>[20,21]</sup>. 受体分子均对 AcO<sup>-</sup> 有较好的识别作用. 这是由于 AcO<sup>-</sup> 体积较大, 空间效应影响较大, 是电子效应和空间效应协同作用的结果<sup>[16a]</sup>. 并且, 由于阴离子的亲核性强弱不同, 与活泼氢形成氢键的能力各异, 使得同一受体分子对两种阴离子的识别也呈现一定的规律性, 即 F<sup>-</sup>>AcO<sup>-</sup>. 阴离子与受体分子间的相互作用, 是通过 NH 质子作为阴离子的识别位点而与阴离子构筑起氢键配合物. 氢键的形成打开了分子内电荷转移的通道, 促进了受体分子内的电荷转移, 使整个分子的共轭体系增长, 分子的刚性结构增强, 从而引起受体吸收光谱显著红移<sup>[16a]</sup>.

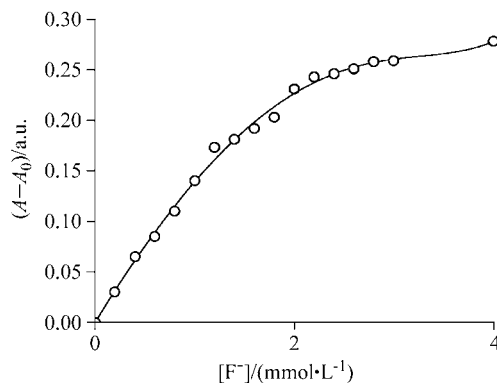
图6 受体 1 与 F<sup>-</sup> 的拟合曲线

Figure 6 The plot of the absorbance vs. concentration of F<sup>-</sup> in CH<sub>3</sub>CN, [1]= $2 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\lambda=264$  nm; the correlation coefficient is 0.9966

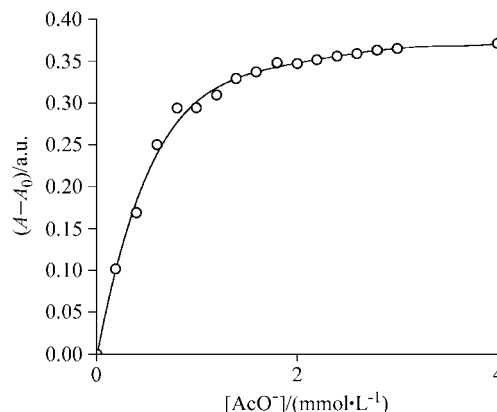
图7 受体 1 与 AcO<sup>-</sup> 的拟合曲线

Figure 7 The plot of the absorbance vs. concentration of AcO<sup>-</sup> in CH<sub>3</sub>CN, [1]= $2 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\lambda=264$  nm; the correlation coefficient is 0.99522

### 2.3 识别机理探讨

受体分子与阴离子  $F^-$ ,  $AcO^-$  共存时乙腈溶液呈微弱黄色. 以受体分子 **1** 为例, 若向其与阴离子( $AcO^-$ )的共存溶液中引入少量的质子性溶剂甲醇, 结果发现, 随着甲醇量的递增, 溶液浅黄色逐渐褪去, 吸收光谱上 264 nm 处受体的吸收峰逐渐增强至未加入阴离子时的状态, 344 nm 处阴离子配合物的吸收峰逐渐消失. 这是由于甲醇分子与阴离子竞争受体分子中氢键结合位点所致<sup>[21]</sup>, 反映了阴离子与受体分子间的氢键作用本质.

受体化合物对阴离子的高选择性识别是源于醋酸根离子对 NH 质子酸性的调控, 因此通过苯环上取代基的改变兼溶剂极性的提高有利于改善该类受体分子对阴离子的识别选择性.

为了进一步阐明受体分子与阴离子的氢键作用本质, 进行了  $^1H$  NMR 滴定实验<sup>[22]</sup>. 以  $DMSO-d_6$  为溶剂, 受体分子 **1** 的 NH 质子化学位移为  $\delta$  10.28. 当加入不同浓度的  $AcO^-$  的四丁基铵盐的  $DMSO-d_6$  溶液时, NH 质子峰消失, 并且峰形变宽, 积分面积减小(图 8). 因为阴离子与受体分子结合后, 原 NH 质子上氮原子的电荷密度增大, 促进了受体分子内电荷移动, 使得芳香质子的化学位移向高场移动.

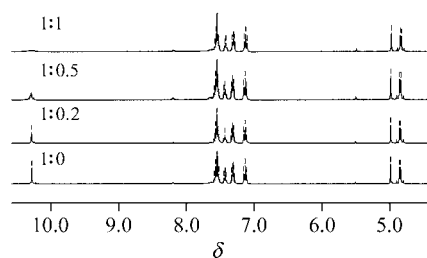


图 8  $DMSO-d_6$  中受体分子 **1** 及其在  $AcO^-$  存在时的  $^1H$  NMR 谱

Figure 8  $^1H$  NMR spectra of receptor **1** and in the presence of  $AcO^-$  in  $DMSO-d_6$

### 3 结论

利用简便的方法合成了五种对阴离子有识别作用的新型受体分子. 利用紫外-可见吸收光谱考察了其与  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $AcO^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $H_2PO_4^-$  等阴离子的作用. 结果表明该类受体分子能与  $F^-$ ,  $AcO^-$  形成氢键配合物. 加入  $F^-$ ,  $AcO^-$  时, 溶液立刻由无色变为浅黄色, 而加入其他阴离子则无变化, 从而实现对这两种阴离子的识别. 受体分子与阴离子间形成 1:1 型的配合物, 据此建立了选择性识别阴离子体系.

### References

- Dianond, D.; Mckervery, M. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 15.
- De Silva, A. P.; Ganaratne, H. Q. N.; Gunlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515.
- Vázquez, M.; Fabbri, L.; Taglietti, A.; Pedrido, R. M.; González-Noya, A. M.; Bermejo, M. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 1962.
- Gunnlaugsson, T.; Kruger, P. E.; Lee, T. C.; Parkesh, R.; Pfeffer, F. M.; Hussey, G. M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 6575.
- Beer, P. D.; Gale, P. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 486.
- Snowden, T. S.; Anslyn, E. V. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1999**, 3, 740.
- Gale, P. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 213, 79.
- Gale, P. A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 240, 191.
- Beer, P. D.; Gale, P. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 486.
- Amendola, V.; Bonizzoni, M.; Esteban-Gomez, D.; Fabbri, L.; Licchelli, M.; Sancenon, F.; Taglietti, A. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1454.
- Gunnlaugsson, T.; Davis, A. P.; O'Brien, J. E. *Org. Lett.* **2002**, 4, 2449.
- (a) Cho, E. J.; Moon, J. W.; Ko, S. W.; Lee, J. Y.; Kim, S. K.; Yoon, J.; Nam, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12376.  
(b) Xie, H.; Yi, S.; Yang, X.; Wu, S. *New J. Chem.* **1999**, 23, 1105.
- (a) Thiagarajan, V.; Ramamurthy, P.; Thirumalai, D.; Ramakrishnan, V. T. *Org. Lett.* **2005**, 7, 657.  
(b) Nie, L.; Li, Z.; Han, J.; Zhang, X.; Yang, R.; Liu, W.; Wu, F.; Xie, J.; Zhao, Y.; Jiang, Y. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 6449.
- (a) Beer, P. D.; Szemes, F.; Balzani, V.; Sala, C. M.; Drew, M. G. B.; Dent, S. W.; Maestri, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 118645.  
(b) Kuo, L.; Liao, J.; Chen, C.; Huang, C.; Chen, C.; Fang, J. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1821.  
(c) Lee, D. H.; Im, J. H.; Son, S. U.; Chung, Y. K.; Hong, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7752.
- (a) Sessler, J. L. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 57.  
(b) Miyaji, H.; Sato, W.; Sessler, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 1777.
- (a) Shi, D.-Q.; Wang, H.-Y.; Yang, F.; Li, X.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 1713 (in Chinese).  
(史达清, 王海营, 杨芳, 李小跃, 化学学报, **2007**, 65, 1713.)  
(b) Shi, D. Q.; Wang, H. Y.; Li, X. Y.; Yang, F.; Shi, J. W.; Wang, X. S. *Chin. J. Chem.* **2007**, 25, 973.  
(c) Shi, C. L.; Shi, D. Q.; Kim, S. H.; Huang, Z. B.; Ji, S. J.; Ji, M. *Tetrahedron* **2008**, 64, 2425.
- Job, A. L. *Ann. Chem.* **1928**, 9, 113.

- 18 Zhang, Y.-M.; Xu, W.-X.; Li, M.-L.; Wei, T.-B. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2005**, *21*, 1815 (in Chinese).  
(张有明, 徐维霞, 李满林, 魏太保, 无机化学学报, **2005**, *21*, 1815.)
- 19 Valeur, B.; Pouget, J.; Bourson, J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6545.
- 20 Wu, F.-Y.; Tan, X.-F.; Hu, M.-H.; Wang, Y.-X. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1451 (in Chinese).
- (吴芳英, 谭晓芳, 胡美华, 王宇晓, 化学学报, **2004**, *62*, 1451.)
- 21 Zhang, Y.-M.; Xu, W.-X.; Zhou, Y.-Q.; Yao, H.; Wei, T.-B. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 79 (in Chinese).  
(张有明, 徐维霞, 周艳青, 姚虹, 魏太保, 化学学报, **2006**, *64*, 79.)
- 22 Bourson, J.; Pouget, J.; Valeur, B. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4552.

(A0810064 Cheng, F.; Zheng, G.)