

Cr-MIL-101-NH₂ 的手性后合成修饰

王萍萍^{*,1,2} 陈旦平² 汪淑华² 陈 超^{*,2}

(¹ 遵义医学院药学院, 遵义 563000)

(² 南昌大学化学学院应用化学研究所, 南昌 330031)

摘要: 采用后合成修饰技术 (postsynthetic modification, PSM) 设计并合成手性金属-有机框架化合物 (metal-organic frameworks, MOFs), 将 *L* 型脯氨酸衍生物 Boc-*L*-ProCl 后修饰到金属有机-框架化合物 Cr-MIL-101-NH₂ 孔道中, 制得手性金属有机-框架化合物 Cr-MIL-101-PaB₂。经核磁(¹H NMR)结果证实, 修饰产率高达 64%, 固体圆二色谱(CD)测试结果表明经后合成修饰后的 Cr-MIL-101-PaB₂ 具有旋光性。红外光谱(IR)、氮气脱附-吸附、热重(TGA)、粉末 X 射线衍射(PXRD)手段对其进行表征。实验结果证实, 为避免金属-有机框架化合物自组装的不确定性, 采用后合成修饰技术, 可按需合成手性金属有机-框架化合物。

关键词: 金属-有机框架化合物; 后合成修饰; Cr-MIL-101-NH₂; 手性

中图分类号: O614.61+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)05-0817-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.095

Chiral Postsynthetic Modification of Cr-MIL-101-NH₂

WANG Ping-Ping^{*,1,2} CHEN Dan-Ping² WANG Shu-Hua² CHEN Chao^{*,2}

(¹ Zunyi Medical College, Zunyi, Guizhou 563000, China)

(² Institute of Applied Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: By postsynthetic modification method (PSM), chiral metal-organic frameworks (MOFs) were designed and synthesized. The *L*-proline derivative (Boc-*L*-ProCl) was anchored on the pore of Cr-MIL-101-NH₂ by PSM method to gain a chiral MOFs (Cr-MIL-101-PaB₂). ¹H NMR spectra confirmed the yield up to 64% by twice process of PSM, and solid circular dichroism (CD) result showed that Cr-MIL-101-PaB₂ was a chiral compound. Their structures were characterized by infrared spectroscopy (IR), nitrogen desorption-adsorption, thermogravimetry (TGA), powder X-ray diffraction (PXRD). The experimental results confirmed that synthesized chiral MOFs by PSM method for the needed purpose can avoid the self-assembly uncertainty of MOFs.

Keywords: MOFs; PSM; Cr-MIL-101-NH₂; chiral

近年来, 具有手性结构特征金属-有机框架化合物(Metal-Organic Frameworks, 简称 MOFs)在手性对映体拆分、选择性吸附、不对称催化等方面^[1-8], 表现出了巨大的应用潜能。目前, 合成手性金属-有机框架化合物的方法有以下 3 种: (1) 手性配体和

金属盐合成, 即直接采用光学纯手性配体或同分异构体与金属盐自组装形成手性金属-有机骨架化合物^[9-11]; (2) 非手性配体和金属盐自组装合成, 即用非手性但有一定空间(扭曲)构型的有机配体和金属自组装形成手性晶体^[12]。 (3) 手性模板剂诱导合成, 即

收稿日期: 2016-12-28。收修稿日期: 2017-03-22。

国家自然科学基金(No.21561020, 21261017), 江西省自然科学基金(No.20122BAB213003, 20132BAB203009, 20132BAB213004, 20133ACB20001)和江西省教育厅自然科学基金(No.GJJ11012)资助项目。

*通信联系人。E-mail: chaochen@ncu.edu.cn, chouchongbaobao@163.com

采用手性模板剂诱导,合成具有手性 MOFs 材料^[13]。由于 MOFs 的晶体工程学合成理论还不够完善,以上 3 种方法合成手性 MOFs 材料随机性较大,且合成的 MOFs 结构不够稳定,有时还伴随着结构穿插现象,导致无孔,限制了手性 MOFs 在手性分子吸附、拆分、不对称催化等方面的应用。因此,寻求一种合适、高效并按需设计手性 MOFs 材料的合成方法具有重要意义。后合成修饰 (postsynthetic modification, 简称 PSM, 指采用经典的有机合成方法,以化学键键合形式,对金属-有机骨架材料孔道内表面进行功能化修饰。)技术的产生,为按需合成手性 MOFs 材料提供了一个崭新而快捷的方法。而脯氨酸类衍生物为典型手性有机小分子,多用于模拟酶的催化,且催化效果较好^[14-18],但通常为均相反应,难回收且合成成本较高,若将其固载,不仅可回收再利用,还可降低成本、绿色环保。因此本文采用 PSM 方法,设计制备脯氨酸类手性 MOFs 材料。选用脯氨酸衍生物 Boc-L-ProCl,将其后修饰到具有大孔径、高比表面积 of Cr-MIL-101-NH₂ 的上制得手性 MOFs 材料 Cr-MIL-101-PaB₂。分别用核磁(¹H NMR)、红外光谱(IR)、氮气脱附-吸附、固体圆二色谱(CD)等手段对手性 Cr-MIL-101-PaB₂ 进行表征,证实以 PSM 方法成功设计并制备出手性 MOFs 材料 Cr-MIL-101-PaB₂, 且在设计、合成手性 MOFs 材料方面,PSM 方法可避免直接合成手性晶体结构的不确定性,是可行且具有潜力的方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:对苯二甲酸(分析纯)、硫酸(分析纯)、发烟硝酸(分析纯)、九水硝酸铬(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、氯化亚锡(分析纯)、浓盐酸(分析纯)、草酰氯(化学纯)、二氯甲烷(分析纯)、吡啶(分析纯)、二甲亚砜(分析纯)、三乙胺(分析纯)、碳酸氢钠(分析纯)、BOC-

L-Proline(纯度≥98.5%)、三氟乙酸(分析纯)。

实验仪器:ASAP-2020 物理化学吸附仪(BET, 美国麦克公司),脱气处理 5 °C·min⁻¹,由 25 °C 升至 140 °C,脱气至 666.4 Pa 即可检测,高纯氮为吸附质,比表面积的计算方法采用 BJH 法。普析多晶 X 射线衍射仪(PXRD,北京普析通用公司),以 Cu Kα 为辐射源,λ=0.154 06 nm,工作电压为 40 kV,电流 30 mA,扫描范围(2θ)和扫描速率分别为:小角 1°~5°,扫描速度 0.5°·min⁻¹,大角 4°~40°,扫描速度 1°·min⁻¹。SDTQ600 同步热分析仪(TGA,美国 TA 公司),N₂ 氛围,升温速率为 5 °C·min⁻¹,升温范围 28~750 °C。Nicolet 5700 型红外光谱仪(美国热电公司),光谱纯 KBr 压片,扫描范围 400~4000 nm,扫描次数 32 次。圆二色谱仪(JASCO J810(S)),扫描范围 200~600 nm。

1.2 Cr-MIL-101-NH₂ 的手性后合成修饰

1.2.1 Cr-MIL-101-NH₂ 的制备

配体硝基对苯二甲酸和 Cr-MIL-101-NO₂ 均参照文献方法合成^[19]。然后取 0.1 g 干燥的 Cr-MIL-101-NO₂ 放入 50 mL 三颈瓶内,加入 30 mL 乙醇和 0.7 g 氯化亚锡,80 °C 回流 6 h 后,冷至室温,加入 10 mL 浓 HCl 搅拌过夜。次日过滤得黄绿色固体,用乙醇和水洗至 pH 值约为 6~7,放入 100 °C 烘箱干燥,既得 Cr-MIL-101-NH₂。

1.2.2 手性 Cr-MIL-101-PaB₂ 的合成

0 °C 下,在 100 mL 三颈瓶内通入氮气并加入 40 mL CH₂Cl₂,0.3 g 100 °C 真空干燥 7 h 的 Cr-MIL-101-NH₂,开始搅拌,加入 192 μL 三乙胺,0 °C 下缓慢滴加 Boc-L-ProCl 溶液^[20],滴加完毕后,升至室温搅拌过夜。次日离心反应液,得到修饰后的 Cr-MIL-101-Pro-amino-Boc-1(简称为 Cr-MIL-101-PaB₁),向其中加入 40 mL 10% NaHCO₃ 溶液搅拌 20 min,离心出固体,分别用水、乙醇洗至 pH 值为中性后,55 °C 真空干燥。经 ¹H NMR 判断,后修饰的比率为 30%。

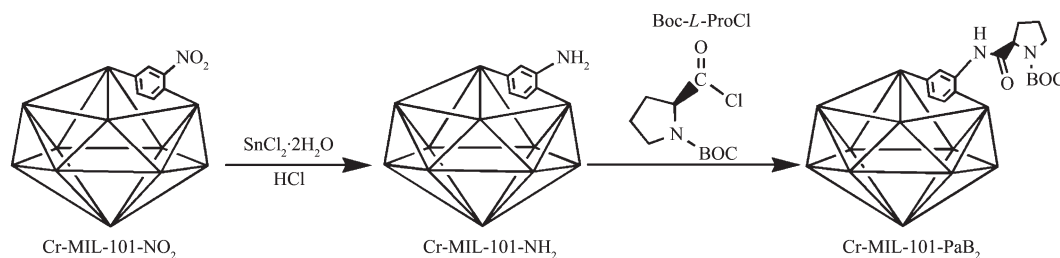


图 1 Cr-MIL-101-NH₂ 手性后修饰合成图

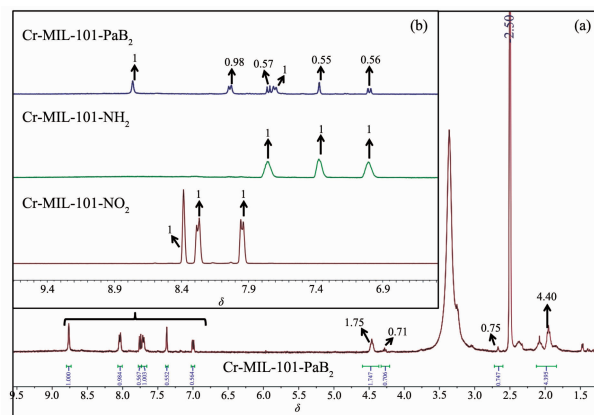
Fig.1 Chiral PSM synthetic route of Cr-MIL-101-NH₂

将 Cr-MIL-101-PaB₁ 重复上述步骤, 经过 2 次后合成修饰过程, 得到手性后修饰比率为 50% 的 MOFs 材料 Cr-MIL-101-Pro-amino-Boc-2 (简称为 Cr-MIL-101-PaB₂)。

2 结果与讨论

2.1 合成及表征

由于元素 Cr 具有顺磁性, 会干扰核磁共振谱仪的固有磁场, 致使测得的 ¹H NMR 谱图不准确, 因此, 采用 20% HCl 和 2% NaOH 溶液消解 Cr-MIL-101 以除去 Cr³⁺ 离子, 丙酮重结晶后得到相应 MOFs 的配体, 利用配体中苯环特征质子峰位置的不同, 判断 Cr-MIL-101 系列 MOFs 材料的合成效果和后修饰比率。如图 2a 中 Cr-MIL-101-PaB₂ 配体核磁图谱所示, 化学位移 2.02、4.28 和 4.46 为 Cr-MIL-101-PaB₂ 配体中吡咯环的质子峰, 2.67 是吡咯环 N-H 的质子峰。图 2a 中并未发现 Cr-MIL-101-PaB₂ 配体的叔丁基质子峰, 经文献证实是因为消解 Cr-MIL-101-PaB₂ 材料过程中, 所用到的强酸 HCl 和强碱 NaOH, 导致部分叔丁氧羰基 (BOC) 键断裂。但图 3 红外光谱图可佐证叔丁氧羰基 (BOC) 存在于 Cr-MIL-101-PaB₂ 骨架中。图 2b 是等比例缩放范围在 $\delta=6.5\sim9.6$ 之间的 Cr-MIL-101-PaB₂、Cr-MIL-101-NO₂、Cr-MIL-101-NH₂ 配体核磁图谱, 可知经过后修饰还原反应, Cr-MIL-101-NO₂ 的配体 BDC-NO₂ 质子峰 $\delta=8.39$ 、8.28、7.95, 完全转化为 Cr-MIL-101-NH₂ 的配体 BDC-NH₂ 苯环上 3 个质子峰 $\delta=7.75$ 、7.37 和 7.00, 产率为 100%。 $\delta=8.76$ 、8.0、7.71 处为新生成的



(a) ¹H NMR spectrum of Cr-MIL-101-PaB₂; (b) Enlarged ¹H NMR contrast spectra of Cr-MIL-101-NO₂, Cr-MIL-101-NH₂, Cr-MIL-101-PaB₂

图2 化合物核磁图

Fig.2 ¹H NMR spectra of the compounds

质子峰, 说明通过后修饰过程 Cr-MIL-101-NH₂ 与 Boc-L-ProCl 发生反应, 生成 Cr-MIL-101-PaB₂ 的配体上苯环质子峰, 另外 $\delta=7.75$ 、7.37 和 7.00 依然存在, 但强度大为降低, 说明 Cr-MIL-101-NH₂ 骨架上仅有部分氨基与 Boc-L-ProCl 发生酰基化反应, 通过质子峰积分计算, 可得出有 64% 氨基转化成脯氨酸酰胺类化合物, 即 Cr-MIL-101-PaB₂ 产率有 64%。本次后修饰达到产率较高且反应次数少的程度, 与常规合成 MOFs 材料方法相比, 目的更明确。

如图 3 所示, 与 Cr-MIL-101-NH₂ 红外光谱比较, Cr-MIL-101-PaB₂ 新增 3 个特征峰, 其峰位置及归属分别为: 特征峰 701 cm⁻¹ 归属于酰胺 V 峰即仲酰胺的 N-H 键面外弯曲振动产生的峰。特征峰 2 971 cm⁻¹ 归属于叔丁氧羰基 (BOC) 中甲基特征吸收峰, 1 627 cm⁻¹ 归属于叔丁氧羰基 (BOC) 羰基的伸缩振动峰。因此通过分析 ¹H NMR 谱图和红外谱图表明, 以后合成修饰方法, 使 Boc-L-ProCl 键合在 Cr-MIL-101-NH₂ 骨架中, 从而生成 Cr-MIL-101-PaB₂。

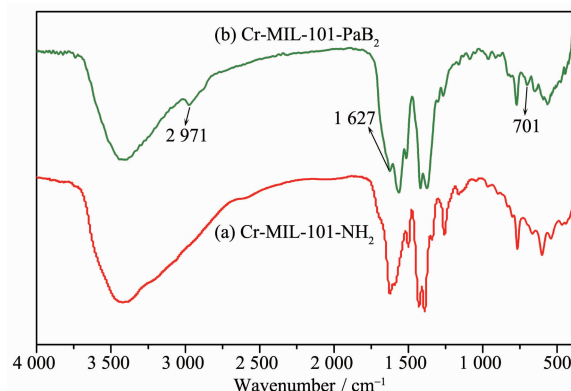


图3 Cr-MIL-101-NH₂、Cr-MIL-101-PaB₂ 的红外光谱图

Fig.3 IR spectra of Cr-MIL-101-NH₂, Cr-MIL-101-PaB₂

由氮气吸附-脱附曲线图 (图 4) 可知, Cr-MIL-101-NO₂、Cr-MIL-101-NH₂、Cr-MIL-101-PaB₁、Cr-MIL-101-PaB₂ 比表面积分别为 2 507、2 989、1 688、1 163 m²·g⁻¹。且 Cr-MIL-101 系列的 MOFs 材料的吸附脱附曲线均在 $p/p_0=0.9$ 处左右出现滞后环, 表明后修饰前后的 MOFs 材料均具有有序的介孔结构。氮气吸附、脱附的量大小顺序为: Cr-MIL-101-NH₂ ≥ Cr-MIL-101-NO₂ ≥ Cr-MIL-101-PaB₁ ≥ Cr-MIL-101-PaB₂, 表明随着后修饰官能团分子尺寸的增大和后修饰次数增多, 氮气吸附、脱附的量依次减小, 这是因为经过后合成修饰, MOFs 材料骨架原本的孔空间被新增加的有机分子占据, 余留下的孔空间就会减小, 导致吸附氮气的的能力相应减小; 而 Cr-MIL-

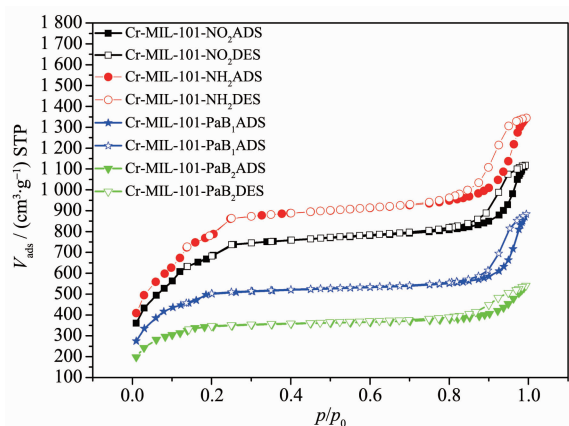


图 4 Cr-MIL-101-NO₂、Cr-MIL-101-NH₂、Cr-MIL-101-PaB₂、Cr-MIL-101-PaB₂ 氮气脱附-吸附曲线图

Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Cr-MIL-101-NO₂, Cr-MIL-101-NH₂, Cr-MIL-101-PaB₁, Cr-MIL-101-PaB₂

101-NO₂ 经过后修饰的还原反应, 原本骨架中的硝基分子全部转换成了氨基分子, 氨基分子尺寸小于硝基分子, 因此释放出多余孔空间, 利于氮气进出 MOFs 骨架内外。

图 5 孔径分布图所示, 佐证氮气脱附-吸附曲线图得出的结论, 由于氨基分子尺寸小于硝基分子尺寸, 因此 Cr-MIL-101-NH₂ 孔径尺寸 2.33 nm 较 Cr-MIL-101-NO₂ 孔径尺寸为 2.19 nm 多出 0.14 nm。且 Cr-MIL-101-NH₂ 孔径尺寸多集中于介孔范围, 经过 2 次后修饰, 由于 Boc-L-ProCl 分子尺寸较大且键合到介孔上, 导致 Cr-MIL-101-PaB₂ 几乎无介孔, 大部分孔径尺寸集中于微孔范围。

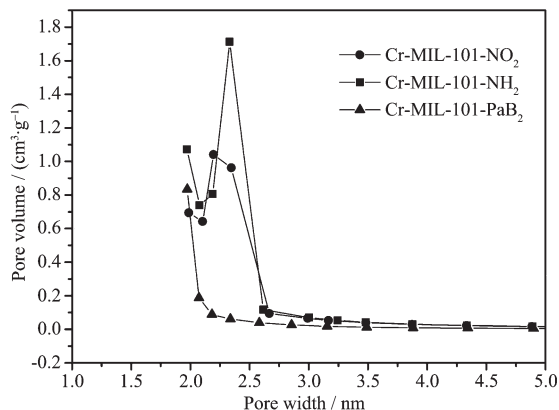


图 5 Cr-MIL-101-NO₂、Cr-MIL-101-NH₂、Cr-MIL-101-PaB₂ 孔径分布图

Fig.5 Pore size distribution of Cr-MIL-101-NO₂, Cr-MIL-101-NH₂, Cr-MIL-101-PaB₂

从化合物的粉末 X 射线衍射(PXRD)数据(图 6)

可知, 小图为 Cr-MIL-101 系列小角粉末衍射 ($0^\circ < 2\theta < 5^\circ$) 的 PXRD 图, 大图为 Cr-MIL-101 系列小角粉末衍射 ($4^\circ < 2\theta < 30^\circ$) 的 PXRD 图。合成的 Cr-MIL-101-NO₂、Cr-MIL-101-NH₂、Cr-MIL-101-PaB₂ 的晶体衍射图与模拟的 PXRD 图一致, 可知均为单一相固体, 是符合设计需求的目标产物, 并且通过后合成修饰, Cr-MIL-101-PaB₂ 晶型保持不变, 骨架完整未坍塌。同时, 可知选用的后修饰反应条件较温和, 对 Cr-MIL-101 材料整体晶体骨架没有造成破坏。

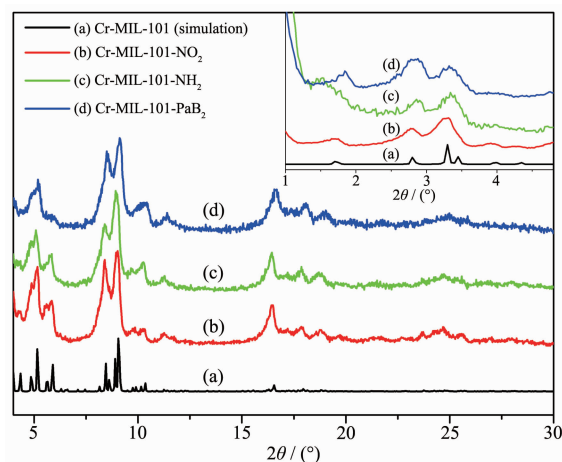


图 6 Cr-MIL-101、Cr-MIL-101-NO₂、Cr-MIL-101-NH₂、Cr-MIL-101-PaB₂ 的粉末衍射图

Fig.6 Powder XRD patterns of Cr-MIL-101-NO₂, Cr-MIL-101-NH₂, Cr-MIL-101-PaB₂

图 7 为 Cr-MIL-101-NO₂、Cr-MIL-101-NH₂、Cr-MIL-101-PaB₂ 在氮气氛围下测定的热重曲线图, 以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率从 28°C 升至 750°C , 合成的 Cr-MIL-101 系列材料表现出相似的失重过程: 在

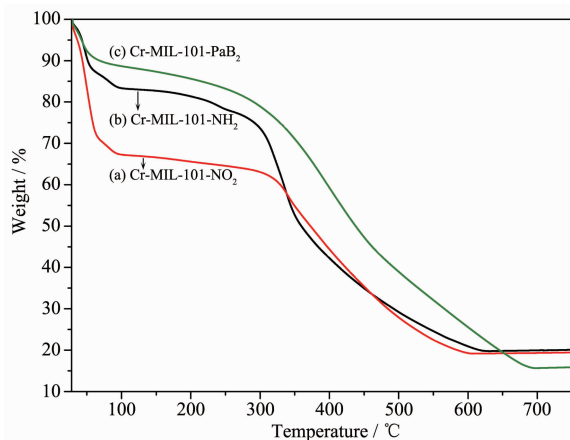


图 7 Cr-MIL-101-NO₂、Cr-MIL-101-NH₂、Cr-MIL-101-PaB₂ 的热重曲线

Fig.7 TGA curves of Cr-MIL-101-NO₂, Cr-MIL-101-NH₂, Cr-MIL-101-PaB₂

28~300 ℃温度范围内的失重, 归属于 Cr-MIL-101 系列材料中孔道内吸附的客体分子水、乙醇等溶剂的失去。Cr-MIL-101-NH₂ 的热重曲线在 315 ℃迅速下降, 表明 Cr-MIL-101-NH₂ 骨架开始坍塌, 600 ℃完全分解。Cr-MIL-101-NO₂、Cr-MIL-101-PaB₂ 均在 300 ℃骨架开始坍塌, 骨架完全分解温度分别为 619、711 ℃。表明经过后合成修饰, Cr-MIL-101 系列 MOFs 材料骨架坍塌温度和骨架完全分解温度区别不大, 基本上保持一致, 且仍具有良好的热稳定性。

2.3 Cr-MIL-101-PaB₂ 的手性鉴定

由固体圆二色谱图 8 可知, BOC-*L*-Proline 在 224 nm 处出现正科顿效应。Cr-MIL-101-PaB₂ 在 253 nm 处出现负科顿效应。并且科顿效应的出峰位置和强度均不相同, 表明 BOC-*L*-Proline 和 Cr-MIL-101-PaB₂ 都是具有单一手性的化合物。

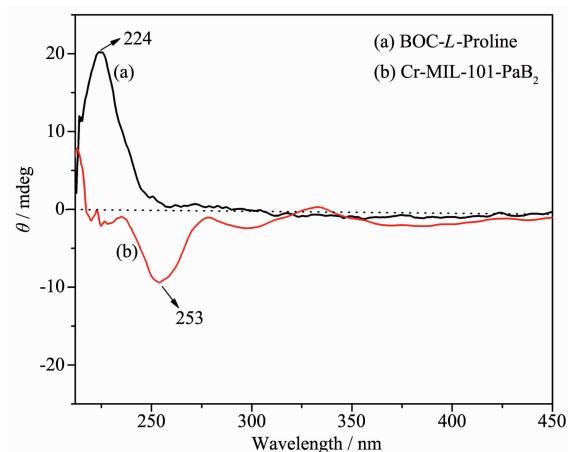


图 8 BOC-*L*-Proline、Cr-MIL-101-PaB₂ 的圆二色谱图

Fig.8 CD spectra of BOC-*L*-Proline and Cr-MIL-101-PaB₂

2.4 Cr-MIL-101-Pa₂ 催化不对称 aldol 反应评估

将 Cr-MIL-101-PaB₂ 脱保护处理制成手性催化剂 Cr-MIL-101-Pa₂, 具体步骤如下: 0 ℃在 100 mL

三颈瓶中, 充入氮气保护气, 加入 0.111 g Cr-MIL-101-PaB₂, 10 mL 干燥的 CH₂Cl₂, 缓慢滴加 1.56 mL 三氟乙酸, 0 ℃反应 6 h。反应后处理: 离心固体将其放入烧杯中加水搅拌 20 min, 离心出固体, 加入 10% 碳酸氢钠溶液 20 mL 搅拌 20 min, 离心, 用水洗固体, 至上层清液的 pH 值为中性, 固体放入 70 ℃干燥, 得到手性催化剂 Cr-MIL-101-Pa₂ 如图 9, 用于催化不对称 aldol 反应。

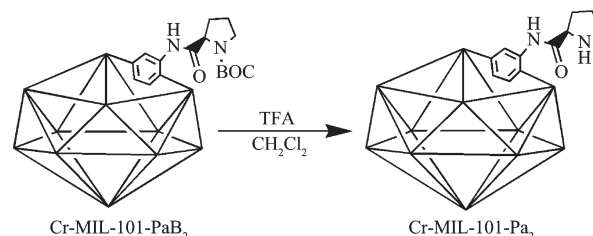


图 9 Cr-MIL-101-Pa₂ 制备过程

Fig.9 Cr-MIL-101-Pa₂ preparation process

催化效果如表 1 所示, Cr-MIL-101-Pa₂ 手性催化效果较低, 经吸附实验表征氮气脱附-吸附量减少, Cr-MIL-101-Pa₂ 比表面仅有 432 m²·g⁻¹, 断定在脱除保护基叔丁氧羰基的过程中产生某种物质, 堵住 Cr-MIL-101-Pa₂ 孔道。利用程序升温脱附-质谱联用检测 MOFs 材料孔道内的物质, 将温度从室温 25 ℃升至 750 ℃, Cr-MIL-101-Pa₂ 在 297 ℃骨架开始分解, 在此期间用氮气不间断吹扫 Cr-MIL-101-Pa₂, 将其分解后的物质带入质谱检测器, 从而分析出 Cr-MIL-101-Pa₂ 孔道内的物质。如图 10 可看出, 三氟乙酸质谱的三强峰 45、69、51, 因此判断在 MOFs 材料 Cr-MIL-101-Pa₂ 孔道内含有三氟乙酸, 因此证实我们的猜想: Cr-MIL-101-Pa₂ 脱除保护基过程中, 碳酸氢钠未能将 Cr-MIL-101-PaB₂ 孔道内的三氟乙酸洗净, 致使碱化不完全。孔道中的三氟

表 1 Cr-MIL-101-Pa₂ 不对称催化效果

Table 1 Cr-MIL-101-Pa₂ asymmetric catalytic effect

Entry	Catalyst	<i>T</i>	Time / d	EE / %	Yield / %
1	Cr-MIL-101-NH ₂	rt	1	—	—
2	Cr-MIL-101-Pa ₂	rt	1	0	80
3	Cr-MIL-101-Pa ₂	-22 ℃	10	13%	8.9

乙酸与保护基叔丁氧羰基接触后,极易生成粘稠的中间体,从而堵塞 Cr-MIL-101-PaB₂ 孔道,致使 Cr-MIL-101-PaB₂ 催化不对称 aldol 反应效果较差。

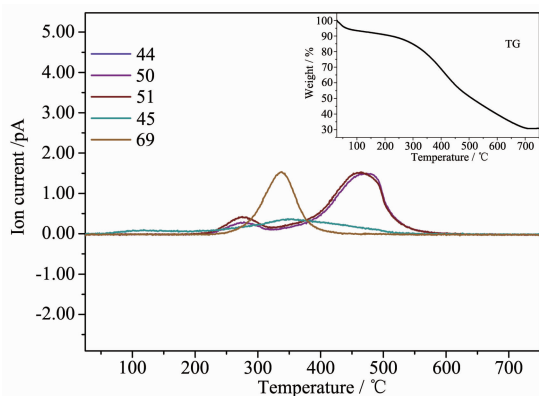


图 10 Cr-MIL-101-Pa₂ 程序升温脱附-质谱联用分析

Fig.10 Temperature-programmed desorption-mass spectrometry analysis of Cr-MIL-101-Pa₂

3 结 论

以按需求设计并合成手性 MOFs 材料为出发点,选用 PSM 技术,有效回避了合成过程中由自组装带来的不确定性,成功制备带有脯氨酸衍生物类的手性 Cr-MIL-101-PaB₂, 结合材料的表征手段,证实仅重复后修饰 1 次,后修饰产率高达 64%,且手性小分子在 Cr-MIL-101-PaB₂ 孔道中以键合形式存在,不易脱除。虽然催化不对称 aldol 反应效果不尽人意,但该研究结果为后修饰方法设计、合成手性 MOFs 方面,提供了强有力的实验依据,开辟出一条高效、快捷合成手性 MOFs 的新途径。

参考文献:

[1] Zhang J P, Zhang Y B, Lin J B, et al. *Chem. Rev.*, **2012**, **112**

(2):1001-1033

- [2] Férey G. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, **37**(1):191-214
- [3] Ma L Q, Abney C, Lin W B. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**(1): 1248-1256
- [4] An H Y, Wang E B, Xiao D R, et al. *Angew. Chem.*, **2006**, **118**:918-922
- [5] Liu T F, Liu Y, Xuan W M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, **49**:4121-4124
- [6] Gao Q, Jang F L, Wu M Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2010**, **10**(1):184-190
- [7] Chen B L, Eddaoudi M. *Science*, **2001**, **291**(9):1021-1023
- [8] Liu Y, Xi X B, Ye C C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, **53**:13821-13825
- [9] Lun D, Waterhouse G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**: 5806-5809
- [10] Peng Y W, Gong T F, Zhang K, et al. *Nat. Commun.*, **2014**, **5**:4406
- [11] Mo K, Yang Y H, Cui Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**: 1746-1749
- [12] Prior T, Rosseinsky M. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**(5):1564-1575
- [13] Tian G, Zhu G S, Yang X Y. *Chem. Commun.*, **2005**:1396-1398
- [14] Tan R, Li C Y, Luo J Q, et al. *J. Catal.*, **2013**, **298**:138-147
- [15] Zhu W T, Wu X, He C, et al. *Tetrahedron*, **2013**, **69**:1047-10481
- [16] Fotaras S, Kokotos C, Kototos G. *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, **10**:5613-5619
- [17] He L, Tang Z, Cun L F, et al. *Tetrahedron*, **2006**, **62**:346-351
- [18] Chen X H, Yu J, Gong L Z. *Chem. Comm.*, **2010**, **46**:6437-6448
- [19] GAO Xin-Qin(高欣钦), WANG Fu-Dong(王福东), YANG Jin-Zong(杨锦宗). *Dyestuff Industry*(染料工业), **1996**, **33**(4): 22-24
- [20] Wu X, He C, Wu X, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**:8415-8417