中文摘要

间苯二酚杯芳烃是一类具有优越物理和化学性质的大环化合物，在络合萃取、分子器件、分子识别、超分子自组装和纳米材料等领域有广泛的应用前景。我们开展了间苯二酚杯芳烃功能衍生物的合成及其性质的研究。取得了一系列有意义的实验结果：

1. 本文以甲基、苯基、对羟基苯基和二茂铁基桥连间苯二酚杯芳烃母体为原料，通过直接烃基化反应得到间苯二酚杯芳烃的醚酯类、氯丙基类、氰丙基类、酰胺类衍生物。并以醚酯类衍生物为原料，通过与脂肪族二胺、水合肼等化合物的氨解反应合成了间苯二酚杯芳烃酰胺、酰肼类衍生物。酰胺、酰肼类衍生物再通过末端氨基与吡啶醛、二茂铁甲醛等进行缩合反应，得到了一系列 Schiff 碱、酰腙类衍生物。通过 IR、^{1}H NMR 和元素分析等方法进行了结构表征，并用单晶 X-Ray 衍射法测定出 11 个间苯二酚杯芳烃衍生物的单晶分子结构。
2. 设计合成出在间苯二酚杯芳烃上缘、下缘及上下缘都含有二茂铁基团且有着良好电化学活性的间苯二酚杯芳烃衍生物，并通过电化学测试方法：循环伏安（CV）和脉冲极谱法（DPV），对它们的电化学性质进行了研究。
3. 提出了两种合成间苯二酚杯芳烃酰胺衍生物的简洁方法，一是用 *N,N*-二烃基氯乙酰胺直接使间苯二酚杯芳烃在在 K_2CO_3/KI/丙酮体系中烃基化。二是间苯二酚杯芳烃醚酯衍生物和脂肪胺进行胺解反应。
4. 对连苯三酚杯芳烃及其衍生物的合成进行了初步研究。通过单晶 X-Ray 衍射法得到两个连苯三酚杯芳烃衍生物分子的晶体结构，发现两种截然不同的杯芳烃分子构型。

关键词：杯芳烃、间苯二酚杯芳烃、连苯三酚杯芳烃酰胺、Schiff 碱、二茂铁、单晶分子结构、分子构型、电化学、循环伏安.

College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, China

Thesis for Master Degree

Study on Synthesis and Properties of Functional Calix[4]resorcinarene Derivatives

Author: Jun Han

Major: Organic Chemistry

Tutor: Prof. Chao-Guo Yan

Date: May, 2007

Abstract

Calix[4]resorcinarenes represent an important class of synthetic host molecules and have versatile applications in supramolecule chemistry such as complex extraction, molecular devices, molecular recognition, self-assembly and nano materials. We initiated the studies concerning the synthesis and properties of some functional calix[4]resorcinarene derivatives, and have maken a series of significant and creative results. The main results are showed as follows:

1. Tetramethyl, tetraphenyl, tetra-*p*-hydroxyphenyl and tetraferrocenyl calix[4]resorcinarenes are alkylated with different alkylation reagents to give a series of functional derivatives such as esters, chloropropyl, cyanopropyl, amides. Then the calix[4]resorcinarenes esters derivatives reacted with diamines or hydrazine to give amide with terminal amino groups, or hydrazone

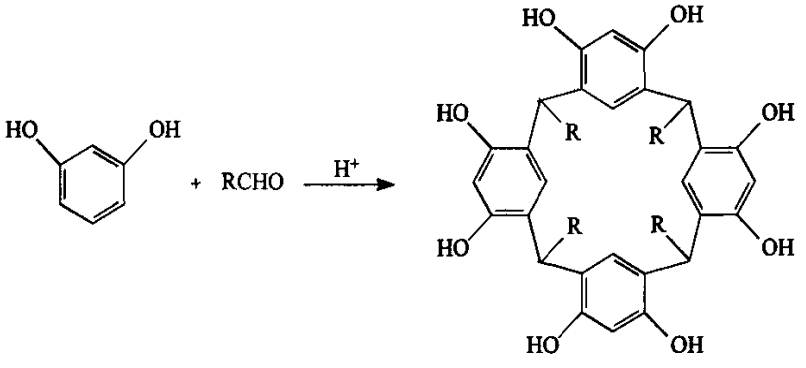
derivatives, which in turn condensated with pyridinecarboxaldehyde and ferrocenecarboxaldehyde, acetoacetone to yields Schiff bases and ketoimine derivatives. Their structures are characterized by NMR and IR and elemental analysis and confirmed by determination of eleven single crystals.

2. Efficient prodedure was developed for selectively and efficiently introducing ferrocenyl groups on the upper rim, or on the lower rim, or both on the upper and lower rims of resorcinarenes. The electrochemical properties of these ferrocene-containig resorcinarenes were studied by Cyclic Voltammetry(CV) and Differential Pulse Voltammetry(DPV).
3. Two efficient procedures were developed for synthesing resorcinarene amide derivatives. One procedure is direct alkylation of resorcinarens with *N,N*-dialkyl α-chloroacetamide in the system of K_2CO_3/ KI/acetone. The other is aminolysis of ethyl resorcinaryl acetates with aliphatic mono- and diamines in ethanol.
4. Tetraphenyl, and tetraferrocenyl pyrogallol[4]arenes are prepared efficiently and their structures are confirmed by determination single crystals of acyl derivatives. From which It is interesting to find that tetraphenyl, and tetraferrocenyl pyrogallol[4]arenes exist in two different kinds of configuration.

Keywords: calixarene; calix[4]resorcinarene; pyrogallol[4]arene; Schiff bases; ferrocene, single crystal structure; configuration, electrochemistry; cyclic voltammetry.

第一章 间苯二酚杯芳烃的研究进展

间苯二酚杯芳烃是一类由间苯二酚的 4, 6 位通过亚甲基桥联的环状四聚体。早在 19 世纪末，人们就用间苯二酚和乙醛及高级脂肪醛在酸性情况下制得，但直到 1940 年才由 Niederl 等[1]人证实其为环状结构。随后除各种脂肪醛外，芳香醛[2]和二茂铁甲醛[3]等被用于间苯二酚杯芳烃的合成，极大地丰富了间苯二酚杯芳烃家族的成员，它们被命名为 calix[4]resorcinarene 或 resorcinarene。反应式如下：



Scheme 1

根据分子中 R(**Scheme 1**)所处位置不同可分为 ccc、cct、ctt、tct 四种异构体(*c-cis, t- trans*) (见图 **1**)，这些异构体可以依靠桥联次甲基的 NMR 信号加以区分，也可以根据对称性不同分为冠式（C_{4v}）、椅式（C_{2h}）、金刚石式（C_s）、船式（C_{2v}）、鞍式（D_{2d}）五种异构体[4]。

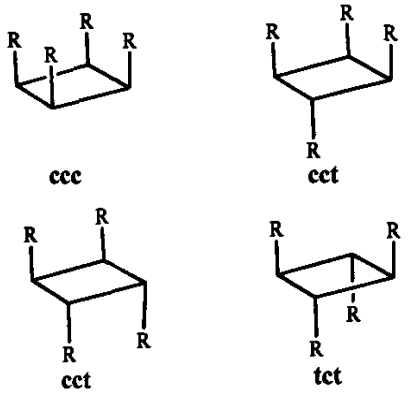


图 **1**

近年来，间苯二酚杯芳烃的合成和功能化修饰，以及对其性能和应用的研究得到了充分的重视与发展[5]。随着主客体化学从单点识别发展到多重识别或多点识别，并正向不对称识别方向发展，间苯二酚杯芳烃的合成也向着功能化的方向发展，使整个分子体系成为集特定结构和功能于一身的受体[6]，并在配位化学[7]、分子催化[8]、分子识别[9]及化学传感器[10]方面取得许多可喜的成果。

1.1 间苯二酚杯芳烃的功能化修饰

间苯二酚杯芳烃的酚羟基、处于间苯二酚环上活泼的 C-2 位置及下缘的桥连基团是间苯二酚杯芳烃功能化衍生的三种主要途径。间苯二酚杯芳烃的八个酚羟基可以与多种试剂发生烃基化反应制备各种衍生物，最早的衍生化工作是将酚羟基转化为带有活性基团的醚，所得衍生物相对母体通常有更低的熔点和更好的溶解性[11]；处于间苯二酚环的 C-2 和酚羟基的官能团转化反应是两种上缘化学修饰途径，C-2 较为活泼，可以通过亲电反应接上其他功能性基团；桥连基团的化学改性是下缘化学修饰的主要位置。它可以是脂肪链，也可以是芳香环，对于一些较长的脂肪链的修饰可以实现对杯芳烃的远程功能化改性。

间苯二酚杯芳烃的八个酚羟基是功能化衍生的第一选择。Rebek 等[12]用苯并咪唑基将相邻苯环上的两个酚羟基桥连起来，形成穴状分子（图 2）。这样的分子可以包合许多中性分子，由于其自身是水溶性的，它还可以从有机相中选择性的萃取某些中性有机分子。

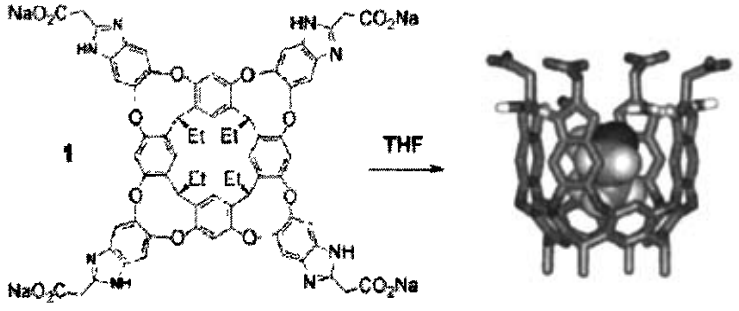


图 2

Gibb 等[13]用 3,5-二溴二溴甲基苯这一有着多反应位点的试剂，经过两步反应制

得具有较深孔穴的间苯二酚杯芳烃衍生物分子（图 3）。

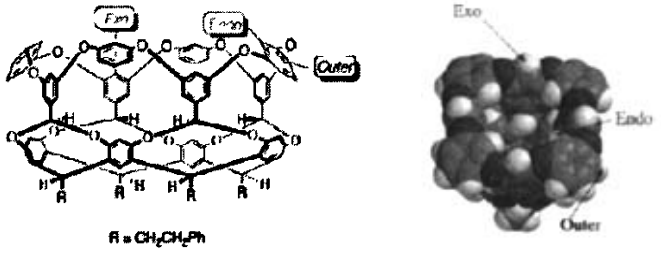


图 3

Rissanen等[14]利用间苯二酚杯芳烃母体直接和丹磺酰氯在室温下反应，得到半数和全部酚羟基被取代的产物(图 4)。通过对其晶体结构和核磁谱图的分析可知，半数酚羟基被取代的产物无论在溶液中还是在固体中都是以船式构型存在，而全取代产物在溶液中分子主要呈C_{4v}对称，而在固态时为C_{2v}对称。此外，它们都有着很好的荧光吸收作用。

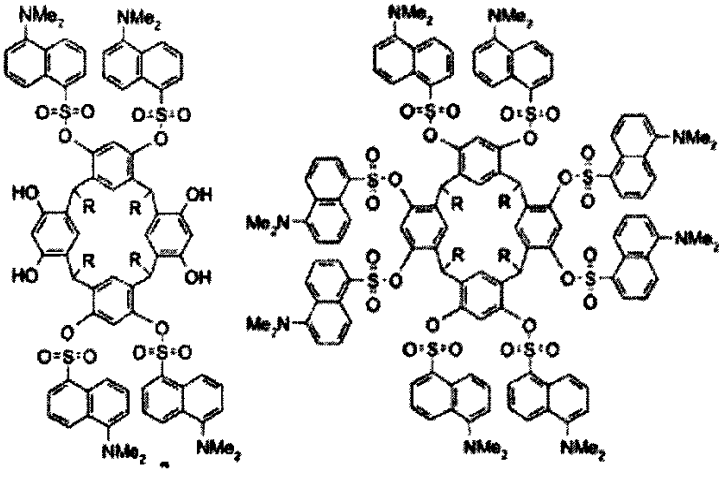


图 4

间苯二酚杯芳烃分子中位于两个酚羟基之间的C-2较为活泼，可以通过亲电取代反应接上其他功能化基团，如磺酸基、巯基、氨基、偶氮基等。Beer等[15]在间苯二酚杯[4]芳烃上缘导入二茂铁酰胺单元，制得穴状受体（图 5）。该分子可以和Cl^-形成1:1的配合物，四个二茂铁酰胺单元像四支臂膀一样参加了配位作用。Warmuth等[16]在C-2位置导入醛基并使之和二胺反应，制得一个有着八面体构型、可作为包合纳米颗粒受体的大分子（图 6）。分子中憎水空腔足够的大以至可以使

多芳基化合物能够自由进出，这预示着这种分子在药物的溶解释放等方面有着巨大的应用前景。

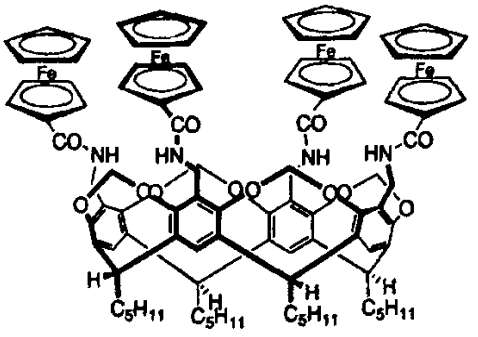


图 5

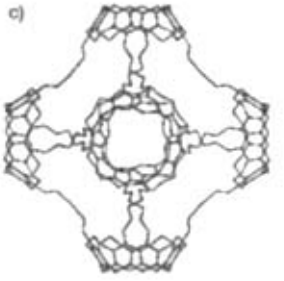


图 6

Gardner等[17]在C-2位置引入腈基（图 7），利用腈基上N与钯离子配位形成笼状分子。配合物经核磁共振和质谱分析证实，在溶液中确实存在。此外，他们还在同样位置引入了双吡啶甲基胺的结构（图 8）。所形成的配合物分子与图 7分子具有相同的笼状结构。

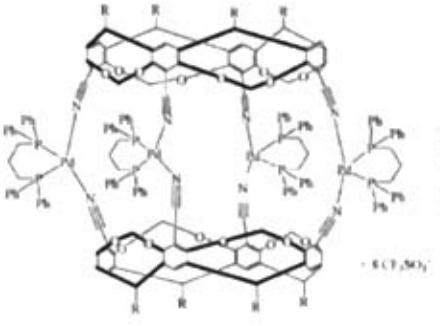


图 7

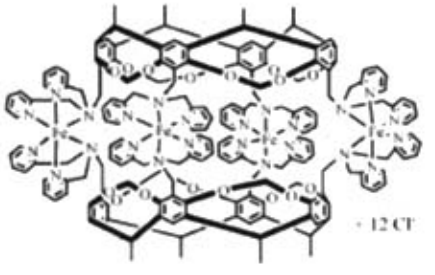


图 8

对下缘桥连基团的化学修饰由来已久。由先前德国化学家 Bayer 在合成碱性染料时，将苯甲醛与间苯二酚的混合溶液在酸性条件下得到一种红色树脂状产品时所使用的苯甲醛开始，目前用于合成间苯二酚杯芳烃的醛的种类已数不胜数，大致可分为脂肪醛[18-19]、芳香醛[20-21]及带有特殊官能团[22-24]的复合醛三大类。其中，用脂肪醛制得的间苯二酚杯芳烃的溶解性较好，能够溶解于乙醇等极性溶剂，这

使得间苯二酚杯芳烃母体自身有被利用的价值。利用酚羟基之间的氢键作用，间苯二酚杯芳烃分子间或与其他分子之间发生作用形成分子组装体[25-33]或包合物[34-36]。Atwood等[37]利用甲基、十一烷基及异丁基桥连的间苯二酚杯芳烃母体酚羟基与八个水分子间的氢键作用制成含六个杯芳烃母体的分子胶囊（图 9）。Holman等[38]在此基础上向该分子胶囊中掺入2-乙基己醇（图 10），六个2-乙基己醇替代原来水分子的位置，而分子构型基本保持不变，所不同的是处在对位的两个杯芳烃分子由相互交错45°转变为两分子完全重叠。

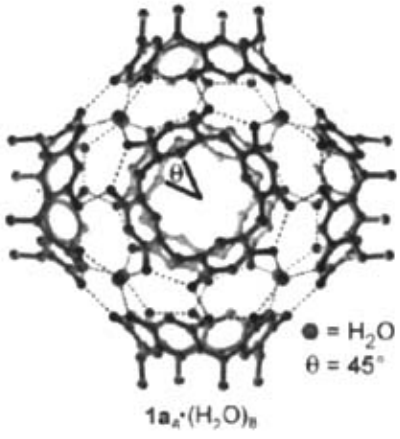


图 9

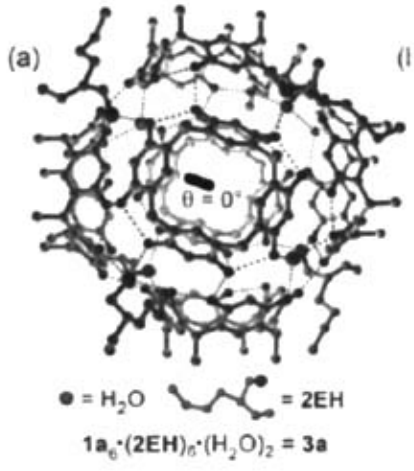


图 10

1.2 间苯二酚杯芳烃衍生物识别作用和金属络合物

以杯芳烃为平台，经有目的的结构修饰衍生的主体分子在分子识别和离子识别方面取得了丰富的研究成果。杯芳烃作为新一代的主体分子，已在主-客体化学中占据一席之地。它能借助氢键、静电作用、范德华力、疏水作用、阳离子-π 作用、π-π 堆积作用及诱导契合等非共价键协同作用来识别客体分子，从而实现配位、催化和能量转换等特殊功能。

间苯二酚杯芳烃衍生物被用于分子识别的例子很多，它不仅可以识别中性有机小分子[39-46]而且在离子识别方面也有着广泛应用[47-53]。目前，杯芳烃在对阴离子

识别方面的研究还比较少，一方面是因为识别阴离子的同时，如何消除阳离子的干扰；另一方面，阴离子的结构多变，有时不仅要实现多点识别，甚至手性识别等。但随着主-客体化学和超分子化学的发展，阴离子识别研究正成为它们研究的重要课题[54-56]。

间苯二酚杯芳烃衍生物在金属络合物研究方面也取得了比较大的进展[57-65]，不断有结构新颖的金属络合物被合成出来。Beer 等[66]将二硫代氨基甲酸盐结构引入到间苯二酚杯芳烃中，利用双硫原子强的配合作用使之与 Zn^{2+}和 Cu^{2+}配合，得到了基于间苯二酚杯芳烃，金属离子为主导的自组装分子链（图 **11**），配合物分子大小已达到纳米级。此外，他们还利用类似结构的配合物分子将 C_{60} 分子包裹于其中[67]，结果表明这种结构的配合物分子对 C_{60} 这样球形大分子有很好包合作用。

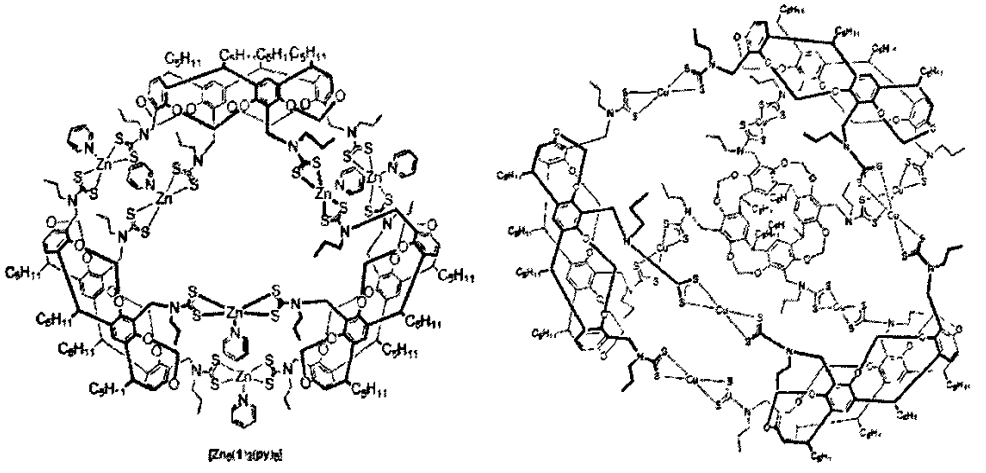


图 **11**

Puddephatt 等[68]在间苯二酚杯芳烃酚羟基上引入硫磷酯基，与 Ag^{2+}等离子配合时配体显现双齿配体性质，空间结构中 S-M-S (M＝Ag)呈线型排列（图 **12**）。配合物在溶液中还表现出一定的动力学行为，如间苯二酚单元的构型变化和配体分子间能量的交换等。

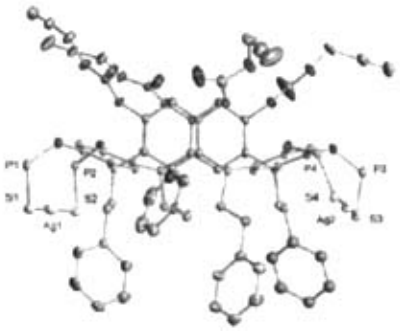


图 12

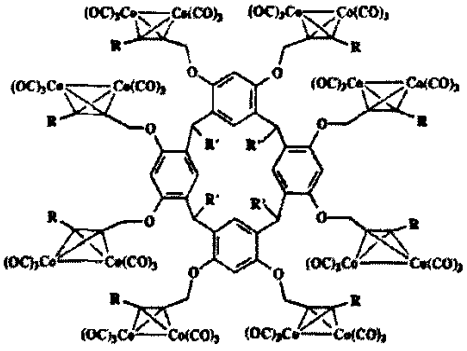


图 13

Puddephatt 等[69]还通过炔丙基溴和间苯二酚杯芳烃的烃基化反应，合成了含有八个炔丙基的间苯二酚杯芳烃，再利用炔键和过渡金属的配位作用，合成了钴和金的树状化合物（图 13）。

Dalcanale等[69]将吡啶基单元引入到间苯二酚杯芳烃上缘相邻和相对两个不同位置，并制备得到以之为配体，受金属离子控制的超分子组装体（图 14）。

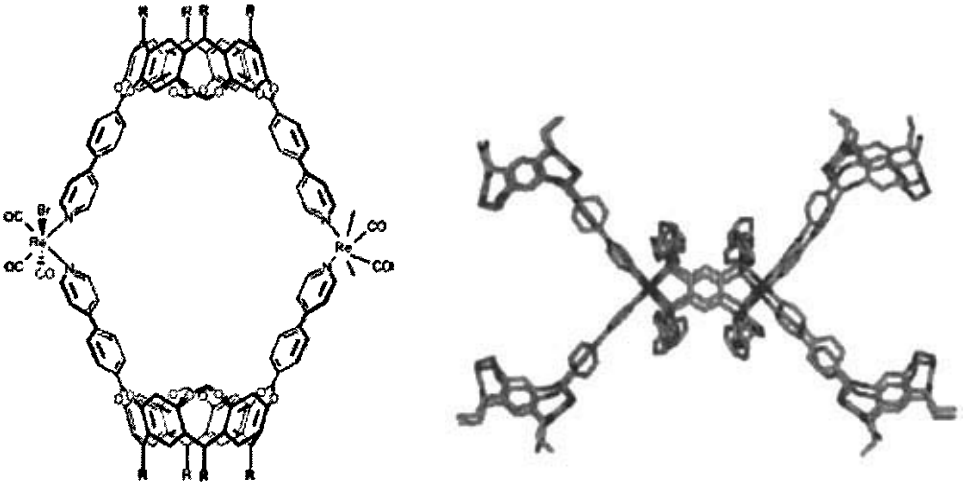


图 14

1.3 间苯二酚杯芳烃的其它应用

由于间苯二酚杯芳烃的超分子和自组装作用所形成的腔口直径可达到纳米等级，所以它可以用于对纳米粒子的包合，防止纳米粒子的过度聚集，起到分散剂和稳定剂的作用，在合成中也起到对所合成粒子大小的控制。它的这一功能被应用于纳米材料的合成[70,71]。

Davis等[72]在四葵基杯[4]间苯二酚芳烃的下缘引入巯基，通过S-Au作用增强了杯芳烃对金纳米粒子的包合作用，使四葵基杯[4]间苯二酚芳烃硫醇定位在金-硫醇界面上使得金纳米颗粒稳定分散。

Faull等[73]合成了两种不同的杯[4]间苯二酚芳烃的主体，一种下缘的取代基是四硫醚基，另一种是四硫醇基。在金纳米粒子的表面四硫醚基取代的杯[4]间苯二酚芳烃有着较大的分散面积。Kim等[74]介绍了杯[4]间苯二酚芳烃的上缘基团的改变对粒子稳定性等方面的影响。

在聚合物合成方面，间苯二酚杯芳烃与甲醛可发生类似酚醛缩聚反应形成交联状聚合物。Altshuler 等[75]首先合成具有三维固定结构的聚合物，他们还研究了聚合物对不同阳离子的交换能力，对聚合物中含有的杯芳烃片段的量作了推断。此外，间苯二酚杯芳烃衍生物在液相色谱（LC）[76]、气相色谱（GC）[77-79]和毛细管电泳（CE）[80]等分析领域中也有一定应用。

综上所述，间苯二酚杯芳烃化学已成为主-客体化学和超分子化学的重要研究内容。以间苯二酚杯芳烃为平台得到的众多有特定功能的衍生物已在人工酶、传感器、光电材料等多方面有所应用。间苯二酚杯芳烃衍生物以其千变万化的分子构造将在生命科学、催化反应、分析分离、离子载体、环境化学等众多的领域展示出极大的研究潜力。我们的工作主要是合成具有独特结构和将二茂铁基引入到间苯二酚杯芳烃中得到有着电化学特性的间苯二酚杯芳烃衍生物。

参考文献

1 Niederl, J. B.; Vogel, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2512.

2 Hogberg, A. G. S. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4498.

3 Beer, P. D.; Tite, E. L. *Tetrahedron lett.* **1988**, *29*, 2349.

4 Gusche C. D. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 161.

5 黄志镗, 扬联明. *化学进展*, **1994**, *6*, 173.

6 吕鉴泉, 何锡文, 陈朗星, 郭洪声,*化学进展*, **2001**, *13*, 209.

7 郑炎松, *化学进展*, **1999**, *11*, 275.

8 郑炎松, 沈之荃, *化学通报*, **1998**, *4*, 28.

9 陈淑华, 李东红, 袁立华, 赵华明, *有机化学*, **1999**, *19*, 339.

10 陈朗星, 徐华, 李一竣, 何锡文, *分析化学*, **2000**, *28*, 232.

11 杨世柱, 钟立, 邓忠旭, *厦门大学学报（自然科学）*, **1999**, *38*, 387.

12 Hooley, R. J.; Biros, S.M.; Rebek, Jr. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3517.

13 Srinivasan, K.; Gibb, B. C. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 745.

14 Beyeh, N. K.; Aumanen, J.; Ahman, A.; Luostarinen, M.; Mansikkamki, H.; Nissinen, M.; Korppi-Tommola, J.; Rissanen, K. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 370.

15 Dumazet, I.; Beer, P. D. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 785.

16 Liu, X. L.; Liu, Y.; Li, G.; Warmuth, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 901.

17 Joseph, S.; Harrison, R. G.; Lamb, J. D.; Dearden, D. V. *New J. Chem.*, **2006**, 30, 1276.

18 Matsuzawa, Y. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2004**, *247*, 47.

19 Mclldowie, M. J.; Mocerino, M.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3869.

20 Tunstad, L. M.; Tucker, J. A.; Dalcanale, E.; et al. *J. Org. Chem.*, **1990**, *68*, 243.

21 Yamakawa, Y.; Ueda, M.; Nagahata, R.; et al. *J. Chem.Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 4135.

22 Faull, J. D.; Gupta, V. K. *Thin Solid Film,* **2003,** *440*, 129.

23 Collyer, S. D.; Davis, F.; Lucke, A.; et al. *Journal of Electroanalytical Chemistr,* **2003**, *549*, 119.

24 Botta, B.; Caporuscio, F.; Subissati D.; et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2717.

25 Holman, K. T.; *Crystal Engineering*, **1998**, *1*, 87.

26 MacGillioray, L. R.; Reid, J. L.; Atwood, J. L.; Ripmeester, J. A. *Crystal Engineering*, **1999**, *2*, 47.

27 MacGillioray, L. R.; Spinney, H. A.; Reid, J. L.; Ripmeester, J. A. *Chem. Commun.* **2000**, 517.

28 MacGillioray, L. R.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 6931.

29 MacGillioray, L. R.; Diamente, P. R.; Reid, J. L.; Ripmeester, J. A. *Chem. Commun.* **2000**, 359.

30 MacGillioray, L. R.; Reid,J. L.; Ripmeester, J. A. *Chem. Commun.* **2001**, 1034.

31 Zhang, Y.; Kim, C. D.; Coppens, P. *Chem. Commun.* **2000**, 2299.

32 Ma, B. Q.; Zhang, Y. G.; Coppens, P. *Crystal Growth & Design*, **2002**, *2*, 7.

33 MacGillioray, L. R.; Giannis, S. P.; Ried,J. L.; Ripmeester, J. A. *Crystal Growth & Design*, **2001**, *1*, 373.

34 Ma, B. Q.; Zhang, Y. G.; Coppens, P. *Crystal Growth & Design*, **2001**, *1*, 271-275.

35 Fricic,T,; Macgillivrory, L. R. *J. Organometallic Chem.* **2002**, 1.

36 Vuormaa, E.; Vuorinen, T.; Tkachenko, N.; Cramariuc, O.; Hukka, T.; Nummelin, S.; Shivanyuk, A.; Rissanen, K.; Lemmetyinen, H. *Langmuir*, **2001**, *17*, 7627.

37 MacGillivray, L. R.; Atwood, J. L. *Nature*, **1997**, *389*, 469.

38 Ugono, O.; Holman, K. T. *Chem. Commun.* **2006**, 2144.

39 Lewis, P. T.; Davis, C. J.; Cabell, L. A.; He, M.; Read, M. W.; McCarroll, M. M.; Strongin, R. M. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 589.

40 Davis, C. J.; Lewis, P. T.; Billodeaux, D. R.; Fronczek, F. R.; Escobedo, J. O.;

Strongin, R. M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2443.

41 He, M.; Johnson, R. J.; Escobedo, J. O.; Beck, P. A.; Kim, K. K.; St Luce, N. N.; Davis, C. J.; Lewis, P. T.; Fronczek, F. R.; Melancon, B. J.; Mrse, A. A.; Treleaven, W. D.; Strngin, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5000.

42 Rhlalou, T.; Ferhat, M.; Fronji, M. A.; Langevin, D.; Métayer, M.; Verchère, J. F. *J. Membrane Science*, **2000**, *168*, 63.

43 Tbeur, N.; Rhlalou, T.; Hlaïbi, M.; Langevin, D.; Métayer, M.; Verchère, J. F. *Carbohydrate Research*, **2000**, *329*, 409.

44 Verchère, J. F. *Macromol. Symp.* **2002**, *188*,105.

45 Pietraszkiewicz, O.; Kozbial, M.; Pietraszkiewicz, M. *Adv. Mater. Opt. Etectron*, **1998**, *8*, 277.

46 Kazakora, E. K.; Makarova, N. A.; Ziganshina, A.U.; Muslinkina, L. A.; Muslinkin, A. A.; Habicher, W. D. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 10111.

47 Kunsági-Máté, S.; Nagy, L.; Nagy, G.; Bitter, I.; Kollár. L. *J. Phy. Chem B*: A-E.

48 Botta, B.; Monache, G. D.; Ricciardi, P.; Zappia, G.; Seri, C.; Baitz, E. G.; Csokasi, P.; Misiti, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 841.

49 Fedorenko, S. V.; Mustafina, A. R.; Ziganshina, A. U.; Kazakova, E. K.; Konovalov, A. I. *Materials Science and Engineering C*, **2001**, *18*, 271.

50 Pod'yachev, S. N.; Mustafina, A. R.; Morozov, V. I.; Ivanova, E. G.; Galyametdinov, Y. G.; Konovalov, A. Z. *Materials Science & Engineering C*, **2001**, *18*, 141.

51 Botta, B.; Monache, G. D.; Zappia, G.; Misiti, D.; Baratto, M. C.; Pogni, R.; Gacs-Baitz, E.; Botta, M.; Corelli, F.; Manetti, F.; Tafi, A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1178.

52 Santos, J. P.; Zaniquelli, M. E. D.; Dutton, P. J. *Colloid and Surfaces*, **2002**, *198-200*, 605.

53 Altshuler, H.; Ostapova, E.; Fedyaeva, O.; Sapozhnikova, L.; Altshuler, O.

Macromol. Symp. **2001**, 181, 1.

54 Beer, P. D.; Gale, P. A. Angew. *Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 486.

55 Bohmer, V. Angew. *Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 713.

56 韩军，颜朝国，*化学进展*，**2006**, 12, 1668.

57 Sorrell, T. N.; Pigge, F. C.; White, P. S. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*. 632.

58 Solari, E.; Lesueur, W.; Klose, A.; et al. *Chem. Commun.* **1996**, 807.

59 Toropchina, A.V.; Yanilkin, V. V.; Solovieva, S. E.; et al. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4017.

60 Eisler, D.J.; Puddephatt, R. J. *Crystal Growth & Design,* **2005**, *5*, 57.

61 Xu W.; Rourke, J. P.; Vittal, J. J.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 323.

62 Xu, W.; Vittal, J. J.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 86.

63 Stphane, P. R.; Vains, J. B. R.; Lamartine, R. *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 5745.

64 Fox, O. D.; Dalley, N. K.; Harrison, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7111.

65 Fox, O. D.; Leung J. F. Y.; Hunter, J. M., et al. *Inorg. Chem.* **2000**, *39,* 783.

66 Fox , O. D.; Drew, M. G. B.; Beer, P. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*,135.

67 Fox , O. D.; Drew, M. G. B.; Wilkinson, E. J. S.; Beer, P. D. *Chem. Commun.* **2000**, 391.

68 Eisler, D. J.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7295.

69 Eisler, D.; Hong, W.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Organometallics,* **2002**, *21*, 3955.

70 Kevin, B. S.; Stephen, V. P.; Zou, S. Z.; Andres, R. P.; Wei, A. *Langmuir*, **1999**, *15*, 8337.

71 Steven, L. T.; Stephen, V. P.; Alexander, E. R.; Aleander, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7914.

72 Davis, F.; Stirling, C. J. M. *Langmuir,* **1996**, *12,* 5365.

73 Aull, J. D.; Gupta, V. K. *Langmuir,* **2002**, *18*, 6584.

74 Kim, B.; Balasubramanian, R.; Perez-segarra, W.; et al. *Supramolecular Chem.,*

2005, *17*, 173.

75 Henrikh, A.; Elena, O.; Oksama, F.; Lidiya, S.; Olga, A. *Macromol. Symp.* **2001**, *181*, 1.

76 Lipkowski, J.; Kalchenko, O. I.; Slowikowska, J.; Kalchenko, V. I.; Lukin, O. V.; Markovsky, L. N.; Nowakowski, R. *J. Phy. Org. chem.* **1998**, *11*, 426.

77 Zhang, H.; Ling, Y.; Dai, R.; et al. *Chem. Lett.* **1997**, 255.

78 袁黎明, 凌云, 傅若农, *化学通报*, **1999**, *2*, 52.

79 张伟亚, 吴采樱, 王建玲等. *色谱*, **1997**, *15*, 204.

80 Bachman, K.; Bazzanella, A.; Haag, I.; et al. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1722.

第二章 间苯二酚杯芳烃功能化烃基衍生物的合成

间苯二酚杯芳烃的功能化衍生已成为间苯二酚杯芳烃研究的一个重要课题。是开展对间苯二酚杯芳烃及其衍生物性能研究的关键步骤。间苯二酚杯芳烃的化学修饰主要有三种途径，酚羟基和处于间苯二酚环的活泼 C-2 的官能团转化反应是两种上缘化学修饰途径，另外下缘也可修饰。八个酚羟基是间苯二酚杯芳烃功能化衍生的第一选择，它可以与多种试剂反应制备出多种衍生物，从而进一步合成出更多类型且性能更加优异的间苯二酚杯芳烃衍生物。本章通过多种途径对间苯二酚杯芳烃的酚羟基进行全烃基化，合成了四大类（十九种）间苯二酚杯芳烃衍生物：醚酯类、磺酸酯类、卤丙基类、氰丙基类衍生物，并通过 X-射线衍射得到其中七个化合物的晶体结构。还对有电化学活性的间苯二酚杯芳烃衍生物进行循环伏安（CV）的测定。

2.1 实验部分

化学试剂

所有溶剂均为分析纯试剂。丙酮用无水 K_2CO_3 干燥四天以上备用，间苯二酚，粉末状碳酸钾，无水碘化钾，无水碘化钠，氯乙酸乙酯，无水乙醇，4-氯丁腈，1-溴-3-氯丙烷，95%乙醇，浓盐酸，三聚乙醛，氯仿，蒸馏水均未经纯化直接使用，苯甲醛经减压蒸馏后使用，对羟基苯甲醛经重结晶后使用，二茂铁甲醛按文献[1]方法合成。

反应进程用 TLC 跟踪检测。

测试仪器

^1H NMR, ^{13}C NMR 分析：Bruker AV600 型核磁共振仪（德国 Bruker 公司），$CDCl_3$ 或 DMSO-d_6 为溶剂，TMS 为内标；红外光谱分析：Bruker Tensor27 红外光谱仪（德国 Bruker 公司），KBr 压片法，检测范围为 4000-400cm^{-1}；熔点：X－6 显微熔点测定仪（北京泰克仪器有限公司），数据未经校正。Sartorius BS210S 型

天平，CHI 660A 型电化学工作站（上海振华）。三电极体系：工作电极（铂圆盘电极），对电极（铂丝电极），参比电极（饱和甘汞电极）。支持电解质为四丁基高氯酸铵 Bu_4NClO_4(TBAP)。溶液配制：按常规方法直接配成 5×10^{-4} mol·L^{-1} 的 CH_2Cl_2 溶液，支持电解质 Bu_4NClO_4(TBAP) 浓度为 0.1M。

2.1.1 间苯二酚杯芳烃母体的合成

2.1.1.1 2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃（$\mathbf{C_1}$）的合成[2]

2.1.1.2 2, 8, 14, 20-四(p-羟基苯基)杯[4]间苯二酚芳烃（$\mathbf{C_2}$）的合成[2]

2.1.1.3 2, 8, 14, 20-四二茂铁基杯[4]间苯二酚芳烃（$\mathbf{C_3}$）的合成[3]

在 250mL 三口烧瓶中，将间苯二酚（20mmol, 2.220g）溶解于 90mL 反应液（$V_{乙醇}$:$V_{水}$:$V_{盐酸}$=12:1:5）中，室温搅拌下，缓慢滴入二茂铁甲醛(5g, 过量)的乙醇溶液，氮气保护下升温至 50-55℃，反应 6h 后生成褐色沉淀，冷却抽滤得黑褐色产品 5.4g。产率: 81.0%，mp:＞250℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3500(s), 2925(w), 1609(vs), 1505(s), 1427(s), 1225(s), 1012(s), 498(vs).

2.1.1.3 2, 8, 14, 20-四甲基杯[4]间苯二酚芳烃（$\mathbf{C_4}$）的合成

在 250mL 三口烧瓶中，将间苯二酚（100mmol, 11.10g），三聚乙醛（33.3mmol, 4.356g)溶解于 90mL 反应液($V_{乙醇}$:$V_{水}$:$V_{盐酸}$=3:3:1)中，氮气保护下升温至 70-75℃，反应 3d 后生成白色沉淀，冷却抽滤得白色产品。产率: 85.0%, mp:＞250℃。

2.1.2 间苯二酚杯芳烃醚酯类衍生物的合成

1.1.2.1 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八[(乙氧羰基)甲氧基]-2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃（$\mathbf{Z_1}$）的合成[2]

2.1.2.2 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八[(乙氧羰基)甲氧基]-2, 8, 14, 20-四{p-[(乙氧羰基)甲氧基]苯基}杯[4]间苯二酚芳烃（$\mathbf{Z_2}$）的合成[2]

2.1.2.3 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八[(乙氧羰基)甲氧基]-2, 8, 14, 20-四二茂铁基杯[4]间苯二酚芳烃（$\mathbf{Z_3}$）的合成

在 250mL 三颈瓶中预先加入四二茂铁基杯[4]间苯二酚芳烃 $\mathbf{C_3}$(3.672g, 3.0mmol)，粉末状无水 KCO_3(8.28g, 60mmol) 和 KI(0.2g)，再加入干燥的丙酮 60mL，加热回流半个小时后滴加氯乙酸乙酯(5.3mL, 50mmol)，再继续回流反应 6d。反应结束待反应液冷却后，抽滤除去无机盐，滤液旋转蒸发至干得褐色油状物，加无水乙醇静置结晶，抽滤得到黄色固体 4.210g，粗产品经无水乙醇重结晶可得很纯的酯化产品，为黄色粉末状固体。产率: 69.0%，mp:135℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ= 3441(m), 2925 (m), 2918(w), 1758(vs), 1733(s), 1500(m), 1485(m), 1301(w), 1200(s), 1079(vs), 895(w), 483(w). ^1H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=6.1-6.3(m, 8H, ArH), 5.43(s, 4H, ArCHAr), 4.14(s, 16H, CH_2), 4.04(s, 8H, C_5H_4), 3.96(s, 20H, Cp), 3.77(s, 8H, C_5H_4), 1.23(m, 16H, CH_2), 1.21(m, 24H, CH_3).

2.1.2.4 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八[(乙氧羰基)甲氧基]-2, 8, 14, 20-四甲基杯[4]间苯二酚芳烃（$\mathbf{Z_4}$）的合成

在 250mL 三颈瓶中预先加入四二茂铁基杯[4]间苯二酚芳烃 $\mathbf{C_4}$(2.720g, 5.0mmol)，粉末状无水 KCO_3(8.28g, 60mmol) 和 KI(0.2g)，再加入干燥的丙酮 60mL，加热回流半个小时后滴加氯乙酸乙酯(6.0mL)，再继续回流反应 6d。反应结束待反应液冷却后，抽滤除去无机盐，滤液旋转蒸发至干得褐色油状物，加无水乙醇静置结晶，抽滤得到白色固体，粗产品经无水乙醇重结晶可得很纯的酯化产品，为白色固体。产率: 60.0%，mp:131-132℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3490(m), 2981 (w), 2935(m), 2873(w), 1755(vs), 1613(m), 1588(m), 1502(s), 1443(m), 1408(m), 1378(m), 1307(s), 1205(s), 1132(s), 1082(s), 1025(m), 969(w), 893(w), 840(m). ^1H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=7.28(s, 4H, ArH), 6.26 (s, 4H, ArH), 4.73-4.74(m, 4H, ArCHAr), 4.22-4.23(m,

16H, OCH_2), 1.48-1.49(m, 16H, CH_2), 1.27-1.30(m, 24H, CH_3).

2.1.3 间苯二酚杯芳烃磺酸酯类衍生物的合成

2.1.3.1 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八(对甲基苯磺酯基)-2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃（**$TsOC_1$**）的合成

在 50mL 烧瓶中预先加入四苯基杯[4]间苯二酚芳烃 **C_1**(1.584g, 2.0mmol)，三乙胺(2.8 mL, 20.0mmol)和无水四氢呋喃 40mL，将对甲苯磺酰氯(3.420g, 18.0mmol)溶解于 20mL 无水四氢呋喃中后加入上述混合物中，加热回流 8h。旋转蒸发至干，加氯仿溶解，水洗 2-3 次后分出有机层旋干后，用乙酸乙酯重结晶得黄色固体，大板分离（氯仿:乙酸乙酯＝1:1）得白色固体。产率: 80.0%, mp: 232-233℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ= 3444(w), 1596(m), 1489(m), 1453(w), 1382(s), 1254(w), 1194(vs), 1180(s), 1139(m), 1092(m), 1041(m), 933(m), 835(m), 813(m), 757(w), 704(m), 563(m).^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=7.60(m,6H,Ar-H), 7.35-7.40(br,m,8H,Ar-H), 7.08-7.21(m, 8H, Ar-H), 6.83-6.93(m,6H, Ar-H), 5.90-5.97(m,4H, Ar-CH), 2.32-2.50 (m,24H, CH_3).

2.1.3.2 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八(对甲基苯磺酯基) -2, 8, 14, 20-四[p-(对甲基苯磺酯基)苯基]杯[4]间苯二酚芳烃（**$TsOC_2$**）的合成

方法同上，在 50mL 烧瓶中预先加入四苯基杯[4]间苯二酚芳烃 **C_2**(1.600g, 2.0mmol)，三乙胺(3.0mL, 24.0mmol)和无水四氢呋喃 40mL，将对甲苯磺酰氯(4.750g, 25.0mmol)溶解于 20mL 无水四氢呋喃中后加入上述混合物中，加热回流 8h。旋转蒸发至干，加氯仿溶解，水洗 2-3 次后分出有机层旋干后，用乙酸乙酯重结晶得黄色固体，大板分离（氯仿:乙酸乙酯＝1:1）得白色固体。产率: 82.0%, mp:128-129℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3446(w), 1596(m), 1493(m), 1376(s), 1294(w), 1194(vs), 1179(s), 1154(m), 1092(m), 1044(m), 918(w), 872(m), 840(m), 814(m), 753(m), 687(m), 551(m). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=7.67(d, *J*=7.2Hz, 6H, Ar-H), 7.20-7.42(br, 18H, Ar-H), 6.06(s, 4H, Ar-CH), 2.21-2.50(m, 36H, CH_3).

2.1.3.3 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八(对甲基苯磺酯基)-2, 8, 14, 20-四甲基杯[4]间苯二酚芳烃（**$TsOC_4$**）的合成

方法同上，在 50mL 烧瓶中预先加入四苯基杯[4]间苯二酚芳烃 **C_4**(1.088g, 2.0mmol)，三乙胺(2.8mL, 24.0mmol)和无水四氢呋喃 30mL，将对甲苯磺酰氯(3.420g, 14.0mmol)溶解于 20mL 无水四氢呋喃中后加入上述混合物中，加热回流 8h。旋转蒸发至干，加氯仿溶解，水洗 2-3 次后分出有机层旋干后，用乙醇重结晶得黄色固体，并于乙醇/氯仿中析出晶体。产率: 76.0%, mp: 224-225℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3446(w), 2974(w), 1596(m), 1491(m), 1456(w), 1371(s), 1254(w), 1193(vs), 1179(s), 1087(s), 1022(m), 978(m), 900(s), 706(w), 690(w), 551(m). ^1H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=7.74(br, 14H, Ar-H), 7.32(br, 14H, Ar-H), 7.26(s, 4H, Ar-H), 6.66(s, 4H, Ar-H), 4.30-4.34(m, 4H, Ar-CH), 2.44(s, 24H, CH_3), 1.17(d, *J*=7.2Hz, 16H, CH_3).

2.1.4 间苯二酚杯芳烃氯丙基类衍生物的合成

1.1.4.1 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八氯丙氧基-2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃(**Z_1LB**)的合成

在 250mL 三颈瓶中预先加入 2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃 **C_1**（2.376g, 3mmol)、粉末状无水 K_2CO_3（16.56g, 120mmol)，再加入干燥的丙酮 100mL，N_2 保护下加热回流半个小时后滴加 1-溴-3-氯丙烷（5mL,过量)，再继续回流反应 6d。反应结束待反应液冷却后，抽滤除去无机盐，滤液旋转蒸发至干得褐色油状物，加 95%乙醇静置结晶，抽滤得到淡黄色固体，粗产品经无水乙醇重结晶可得纯产品，为白色粉末状固体。并于氯仿/乙醇的混合溶剂中得到无色棒状晶体。产率: 45.0 %, mp: 213-315℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3025(w), 2928(w), 2873(w), 1609 (m), 1583(m), 1501(vs), 1467(m), 1410(m), 1386(w), 1296(vs), 1193(vs), 1101(s), 1049(s), 950(w), 756(w), 701(m), 653(w), 593(w). ^1H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=7.01(s, 4H, Ar-H), 6.91(s, 8H, Ar-H), 6.63-6.75(m, 8H, Ar-H), 5.84-6.40(m, 8H, Ar-H), 5.58-5.67(m, 4H, Ar-CH), 3.98-4.11(m, 8H, OCH_2), 3.65-3.89(m, 8H, OCH_2), 3.16-3.45(m, 16H, CH_2Cl),

1.87-2.02(m,16H, CH_2). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=29.65, 32.10, 32.21, 32.33, 40.92, 41.10, 41.24, 41.98, 64.22, 64.27, 64.51, 65.31, 95.48, 96.88, 113.50, 124.12, 125.61, 127.63, 129.55, 131.25, 134.79, 154.15, 154.42, 156.21.

2.1.4.2 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八氯丙氧基-2, 8, 14, 20-四｛p-氯丙氧基苯基｝杯[4]间苯二酚芳烃(**Z_2LB**)的合成

实验步骤同上，产物为白色固体。产率: 30.0%, mp: 222-224°C。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3442(w), 2962(w), 2876(w), 1609(m), 1582(m), 1507(vs), 1468(m), 1410(w), 1385(w), 1298(s), 1244(s), 1190(s), 1100(s), 1049(s), 949 (w), 825 (w), 726(w), 652(w), 593(w). ^1H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=6.50-6.55(m,16H, Ar-H), 6.38-6.39(m, 4H, Ar-H), 6.16(s, 2H, Ar-H), 5.77(s, 2H, Ar-H), 5.62(s, 4H, Ar-CH), 3.88-4.08(m, 24H, OCH_2), 3.18-3.74(m, 24H, CH_2Cl), 1.56-2.30(m, 24H, CH_2). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=30.12, 32.45, 32.57, 32.63, 32.69, 41.33, 41.42, 41.45, 41.53, 41.66, 42.35, 64.58, 64.82, 65.63, 95.74, 97.14, 113.84, 124.43, 125.91, 127.93, 129.93, 131.60, 135.12, 154.49, 154.78, 156.57.

2.1.4.3 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八氯丙氧基-2, 8, 14, 20-四二茂铁基杯[4]间苯二酚芳烃(**Z_3LB**)的合成

实验步骤同上，产物为黄色固体。产率: 18.0%, mp: >250°C。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3091(w), 2961(w), 2873(w), 1608(m), 1583(m), 1503(s), 1470(m), 1407(m), 1291(vs), 1191(s), 1151(w), 1099(s), 1040(s), 1000(w), 935(w), 814(m), 729(w), 654(w), 486(w). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=32.59, 32.63, 34.56, 41.64, 41.69, 41.74, 41.83, 68.79, 69.08, 69.15, 69.22, 69.30, 69.34, 69.41, 69.49, 69.52, 69.68, 69.71, 69.78, 69.83, 129.32, 129.95, 153.93.

2.1.4.4 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八氯丙氧基-2, 8, 14, 20-四甲基杯[4]间苯二酚芳烃(**Z_4LB**)的合成

实验步骤同上，产物为白色固体。产率: 38.0%, mp: 115-116°C。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3442(w), 2963(w), 2929(w), 2872(w), 1611(m), 1583(m), 1501(vs), 1469(m), 1410(m), 1385(w), 1298(s), 1188(s), 1124(s), 1052(s), 898(w), 724(w), 653(w), 572(w). ^1H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=6.53(s, 2H, Ar-H), 5.90-6.08(m, 6H, Ar-H), 4.55-4.65(m, 4H, Ar-CH), 4.14-4.23(m, 8H, OCH_2), 3.70-3.84(m, 8H, OCH_2), 3.21-3.42(m, 8H, CH_2Cl), 2.19-2.34(m, 8H, CH_2Cl), 1.80-1.89(m, 12H, CH_3), 1.42-1.54(m,16H, CH_2). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=19.80, 19.97, 30.66, 30.80, 32.58, 32.73, 41.49, 41.64, 41.81, 64.51, 64.61, 64.94, 65.43, 95.90, 98.70, 98.75, 125.03, 125.51, 125.59, 125.75, 125.91, 125.99, 129.17, 153.78, 153.88, 154.03, 155.04.

2.1.5 间苯二酚杯芳烃碘丙基类衍生物的合成

2.1.5.1 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八碘丙氧基-2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃(**Z_1DB**)的合成

在 50mL 烧瓶中加入氯丙氧基杯[4]间苯二酚芳烃的酯衍生物 **Z_1LB**（0.2mmol，0.281g）和碘化钠(1.6mmol，0.240g)，30mL 干燥丙酮为溶剂，加热回流 48 h。冷却至室温后旋转蒸发去溶剂，加入 5mL 氯仿溶解后过滤，滤液浓缩至 1mL 左右加无水乙醇，有白色固体析出，抽滤，无水乙醇洗涤得纯净产品。产率: 78.0 %, mp:152-153℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3447(w), 3023(w), 2926(w), 1609(m), 1582(m), 1500(vs), 1466(m), 1409(m), 1384(w), 1297(s), 1191(s), 1100(s), 1050(w), 809(w), 699(m), 592(w). ^1H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=6.99(s, 4H, Ar-H), 6.92(s, 8H, Ar-H), 6.63-6.75(m, 8H, Ar-H), 5.84-6.40(m, 8H, Ar-H), 5.60-5.68(m, 4H, Ar-CH), 3.99-4.11(m, 8H, OCH_2), 3.70-3.88(m, 8H, OCH_2), 2.80-3.45(m, 16H, CH_2I), 1.53-2.04(m,16H, CH_2).

2.1.5.2 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八碘丙氧基-2, 8, 14, 20-四｛p-碘丙氧基苯基｝杯[4]间苯二酚芳烃(**Z_2DB**)的合成

实验步骤同上，氯丙氧基杯[4]间苯二酚芳烃的酯衍生物 **Z_2LB**（0.1mmol，

0.177g)和碘化钠(1.2mmol，0.180g)，产物为白色固体。产率: 76.0%, mp: 202-204°C。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3446(w), 2924(w), 1610(m), 1542(m), 1508(s), 1459(m), 1384(vs), 1298(m), 1244(m), 1177(m), 1099(m). ^1H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=6.41-6.58(m,16H, Ar-H), 6.40-6.45(m, 4H, Ar-H), 6.18(s, 2H, Ar-H), 5.79(s, 2H, Ar-H), 5.65(s, 4H, Ar-CH), 3.98-4.14(m, 24H, OCH_2), 2.82-3.88(m, 24H, CH_2I), 1.54-2.80(m, 24H, CH_2).

2.1.5.3 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八碘丙氧基-2, 8, 14, 20-四甲基杯[4]间苯二酚芳烃(**Z_4DB**)的合成

实验步骤同上，氯丙氧基杯[4]间苯二酚芳烃的酯衍生物 **Z_4LB**（0.15mmol，0.173g)和碘化钠(1.2mmol，0.180g)，产物为白色固体。产率: 72.0%, mp: 118-119°C。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3447(w), 2960(w), 2926(w), 2868(w), 1611(m), 1582(m), 1500(vs), 1464(m), 1408(m), 1384(w), 1298(s), 1237(w),1180(s), 1122(s), 1052(m), 898(w), 815(w), 568(w). ^1H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=6.36(s, 2H, Ar-H), 5.68-5.89(m, 6H, Ar-H), 4.34-4.35(m, 4H, Ar-CH), 3.97-4.03(m, 8H, OCH_2), 3.52-3.65(m, 8H, OCH_2), 3.18-3.27(m, 8H, CH_2Cl), 2.18-2.79(m, 8H, CH_2Cl), 1.68-1.98(m, 12H, CH_3), 1.06-1.33(m, 16H, CH_2).

2.1.6 间苯二酚杯芳烃氰丙基基类衍生物的合成

2.1.6.1 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八氰丙基氧基-2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃(**Z_1LDQ**)的合成

在 250mL 三颈瓶中预先加入 2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃 C_1（2.376g, 3mmol)、粉末状无水 K_2CO_3（16.56g, 120mmol)，再加入干燥的丙酮 100mL，N_2 保护下加热回流半个小时后滴加 4-氯丁腈（5mL,过量)，再继续回流反应 6d。反应结束待反应液冷却后，抽滤除去无机盐，滤液旋转蒸发至干得红褐色油状物，加 95%乙醇静置结晶，抽滤得到淡黄色固体，粗产品经无水乙醇重结晶可得纯产品，为白色粉末状固体。产率: 75.0%, mp: 218-220°C。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3442(m), 3025(w), 2878(w), 2246(m), 1609(m), 1583(m), 1501(vs), 1470(m), 1450(w), 1412(w),

1299(vs), 1239(w), 1195(s), 1103(s), 1053(m), 955(m), 828(w), 701(m). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=7.03(m, 10H, Ar-H), 6.96(s, 2H, Ar-H), 6.62-6.68(m, 8H, Ar-H), 6.25-6.36(m, 4H, Ar-H), 6.05(s, 2H, Ar-H), 5.77(s, 2H, Ar-H), 5.63-5.65(m, 4H, Ar-CH), 4.07(m, 4H, OCH_2), 3.98(m, 4H, OCH_2), 3.72(m, 8H, OCH_2), 2.24(m,8H, CH_2CN), 1.96(m, 8H, CH_2CN), 1.58-1.90(m, 16H, CH_2). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=11.38, 11.58, 23.55, 23.83, 41.54, 63.83, 65.11, 94.84, 97.22, 117.41, 117.52, 122.59, 123.74, 124.06, 126.24, 126.35, 126.40, 126.46, 126.51, 127.03, 131.87, 141.44, 152.85, 153.13.

2.1.6.2 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八氰丙基氧基-2, 8, 14, 20-四｛p-丁腈氧基苯基｝杯[4]间苯二酚芳烃(**Z_2LDQ**)的合成

实验步骤同上，产物为白色固体。并于氯仿 / 丙酮的混合溶剂中得到无色块状晶体。产率: 72.0%, mp: >250°C。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3432(m), 2945(w), 2248(m), 1609(m), 1582(m), 1508(vs), 1470(m), 1440(w), 1411(w), 1348(m), 1300 (s), 1248(s), 1199(s), 1159(m), 1102(s), 1055(s), 955 (m), 829(w), 697(w). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=6.58(s, 16H, Ar-H), 6.44(s, 2H, Ar-H), 6.31(s, 2H, Ar-H), 6.20(s, 4H, Ar-H), 5.76(s, 2H, Ar-H), 5.63(s, 4H, Ar-CH), 4.05-4.15(m, 16H, OCH_2), 3.88(m, 4H, OCH_2), 3.75(m, 4H, OCH_2), 2.62(m, 8H, CH_2CN), 2.05-2.19(m, 16H, CH_2CN), 1.79-1.96(m, 20H, CH_2), 1.59(s, 4H, CH_2). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=13.32, 13.56, 14.20, 25.40, 25.76, 42.41, 65.44, 65.84, 65.96, 95.45, 96.79, 114.22, 119.18, 119.35, 119.52, 124.19, 126.03, 129.86, 134.92, 154.36, 154.55, 156.60.

2.1.6.3 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八氰丙基氧基-2, 8, 14, 20-四二茂铁基杯[4]间苯二酚芳烃(**Z_3LDQ**)的合成

实验步骤同上，产物为黄色固体。并于氯仿 / 乙酸乙酯的混合溶剂中得到黄色块状晶体。产率: 25.0%, mp: 197°C(dec.)。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3442(m), 2937(w), 2879(w), 2359(w), 2246(m), 1609(m), 1583(m), 1503 (s), 1473(m), 1408(m), 1384(s),

1291(vs), 1191(s), 1151(w), 1103(s), 1043(s), 1001(w), 949(w), 814(w), 483(m). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=6.65(s, 2H, Ar-H), 6.38(s, 4H, Ar-H), 6.02(s, 2H, Ar-H), 5.44(s, 4H, Ar-CH), 4.33(s, 8H, C_5H_4), 4.05(s, 8H, C_5H_4), 3.94(s, 20H, C_p), 3.75(m, 8H, OCH_2), 2.75(m, 8H, OCH_2), 2.39(m, 8H, CH_2CN), 2.06(m, 8H, CH_2CN), 1.28-1.81(m, 16H, CH_2). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=12.61, 12.66, 12.72, 12.77, 23.87, 24.31, 24.39, 33.43, 64.23, 66.96, 90.21, 117.67, 117.83, 118.89, 152.15.

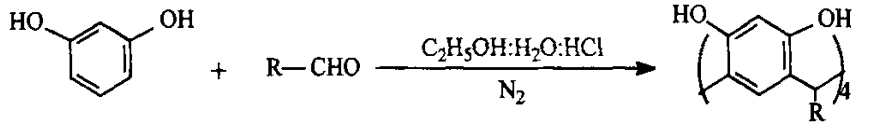
2.1.6.4 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八氰丙基氧基-2, 8, 14, 20-四甲基杯[4]间苯二酚芳烃(**Z_4LDQ**)的合成

实验步骤同上，产物为白色固体。并于氯仿 / 丙酮的混合溶剂中得到无色块状晶体。产率: 79.0%, mp: 243-245°C。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3474(m), 2963(m), 2874(m), 2246(m), 1611(m), 1584(m), 1503(vs), 1471(m), 1411(m), 1387(m), 1300(vs), 1243(w), 1191(s), 1126(s), 1112(s), 1057(s), 945(w), 907(w), 847(w), 824(w), 755(w). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=6.44(s, 2H, Ar-H), 5.84-5.97(m, 6H, Ar-H), 4.43-4.52(m, 4H, Ar-CH), 4.11-4.20(m, 8H, OCH_2), 3.67-3.68(m, 4H, OCH_2), 3.38-3.46(m, 4H, OCH_2), 2.58-2.66(m, 8H, CH_2CN), 2.02-2.23(m, 8H, CH_2CN), 1.60-1.74(m, 12H, CH_3), 1.34-1.49(m,16H, CH_2). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=13.48, 14.38, 14.48, 20.13, 25.74, 30.68, 65.88, 66.35, 96.34, 98.85, 119.11, 119.52, 125.29, 125.78, 126.25, 129.53, 153.54, 154.76.

2.2 结果与讨论

2.2.1 关于间苯二酚杯芳烃醚酯类衍生物合成的讨论

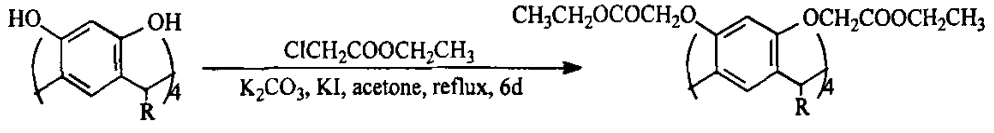
四种间苯二酚杯芳烃母体均是按文献[1-3]方法合成(**Scheme 1**)，现象及产率与文献值相同。



C_1: R=C_6H_5
C_2: R=C_6H_4OH
C_3: R=Fc
C_4: R=CH_3

Scheme 1

采用与文献[4,5]类似的方法，用氯乙酸乙酯在 K_2CO_3/KI 体系中顺利地实现烃基化反应(**Scheme 2**)，得到了全烃基化的产物。在氯代烃反应中使用 KI/丙酮体系是有机合成的经典方法，目的是将活性低的氯代烃转化为活泼的碘代烃，有利于反应的进行。在本实验中我们注意到体系在有氮气保护下进行时产物的产率较高，可能是杯芳烃母体中酚羟基容易被空气中氧气氧化的缘故；另外体系中水分太多时，反应结束后体系中无机盐不易沉降，使得抽滤操作难以进行，此时可以先蒸去丙酮，后加水溶解无机盐，盐酸中和，再用氯仿萃取，分出有机层经 $MgSO_4$ 干燥，过滤后，旋转蒸发至干，得到红色油状物，加无水乙醇静置结晶，抽滤得到黄色晶体，粗产品经无水乙醇重结晶得纯品，但这种处理方法在过程中损耗太多，对提高产率不利。要既快捷又高产率地得到产物，要掌握好以上两个条件。



C_1: R=Ph
C_2: R=C_6H_4OH
C_3: R=Fc
C_4: R=CH_3

Z_1: R=Ph
Z_2: R=$C_6H_4OCH_2COOCH_2CH_3$
Z_3: R=Fc
Z_4: R=CH_3

Scheme 2

2.2.2 关于间苯二酚杯芳烃醚酯类衍生物晶体结构的讨论

为了更直观、更精确的确定几种间苯二酚杯芳烃醚酯类衍生物的结构，我们对

这几种化合物进行了晶体的培养，并顺利地从乙醇/氯仿的混合溶剂中得到它们的晶体。化合物 Z_1、Z_2 和 Z_3 晶体结构图分别示于 **Fig. 1**, **Fig. 2** 和 **Fig. 3**。晶体数据信息列于表 **2-1** 中。

从 Z_1-Z_3 的晶体结构看，杯环上的四个间苯二酚单元分成了两组，其中一组的两个间苯二酚单元处于近似水平的位置，而另一组则与以上两个近似垂直，呈现类似船形的分子构型。此外，桥连基团的不同导致分子构型的不同。当桥连基为苯基和二茂铁基时，四个苯基和二茂铁基在分子下缘顺序排列，分子呈现 *rccc* (all *cis*) 构型；而当桥连基为对羟基苯基时，分子内两个邻近的对羟基苯基处在分子上缘，另两个则处在分子的下缘，伸展方向完全相反，分子呈现 *rctt* (*cis-trans-trans*) 构型，Z_2 分子内 12 个醚酯基在空间伸展方向的独特性为其在树状化合物的合成方面奠定了基础。

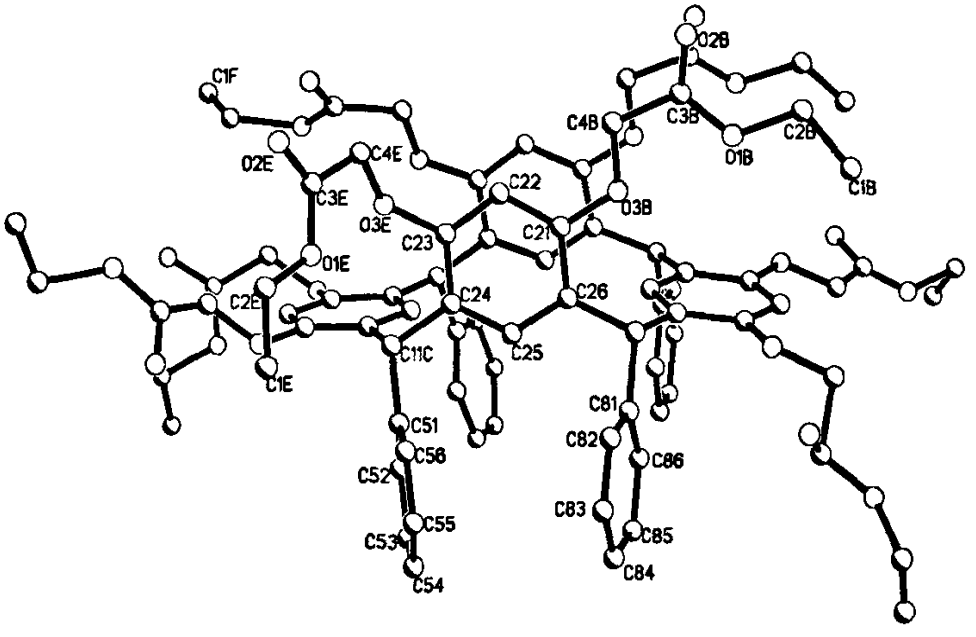


Figure 1. 化合物 Z_1 的晶体结构图

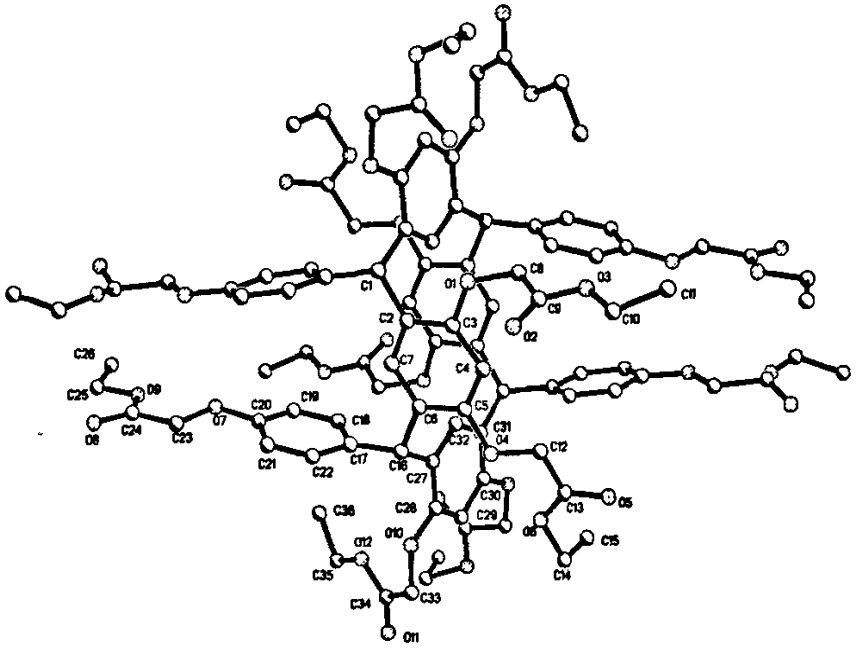


Figure 2. 化合物 Z_2 的晶体结构图

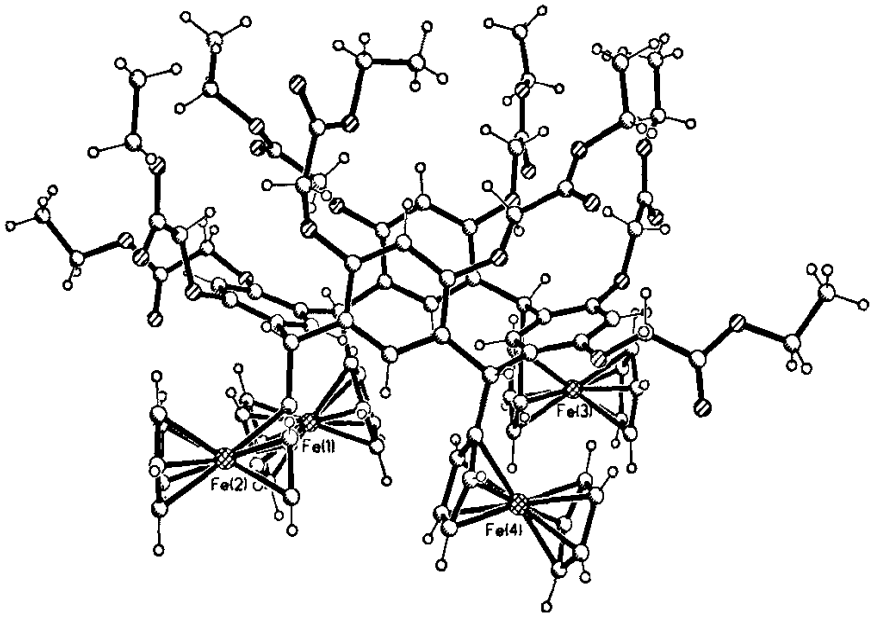


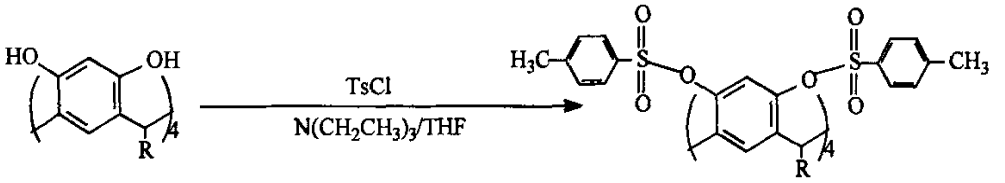
Figure 3. 化合物 Z_3 的晶体结构图

表 2-1 化合物 Z_1－Z_3 的晶体数据

	Z_1	Z_2	Z_3
Empirical formula	$C_{84}H_{88}O_{24}$	$C_{100}H_{112}O_{36}{\cdot}2CHCl_3$	$C_{102}H_{112}Fe_4O_{26}$
Formula weight	1481.54	2086.87	1977.32
Temperature(K)	293(2)	173(2)	293(2)
Wavelength(Å)	0.71073	0.71070	0.71073
Crystal system, space group	Triclinic, P-1	Triclinic, P-1	Monoclinic, $P2_1/n$
Unit cell dimensions	a = 12.160(0)Å α = 78.470° b= 17.530(0) Å β= 77.630 ° c = 19.260(0) Å γ= 79.790°	a=11.0389(7)Å, α=64.406(13)° b=17.1440(6)Å β=73.919(16)° c=17.4008(6)Å γ=71.743(16)°	a=13.9751(3)Å α = 90° b=27.7708(6)Å β= 100.4270(10)° c = 25.4590(5)Å γ = 90°
Volume($Å^3$)	3890.4	2781.6(2)	9717.5(4)
Z	2	1	4
Calculated density ($g{\cdot}cm^{-3}$)	1.265	1.246	1.352
Absorption coefficient(mm^{-1})	0.093	0.229	0.661
F(000)	1568	1039	4144
Crystal size(mm)	0.2×0.2×0.3	0.1×0.27×0.3	0.2×0.2×0.3
θ range for data collection	1.10 to 24.99	3.02 to 25.35	1.68 to 25.00
h, k, l ranges	0 to14, -20 to 20, -20 to 22	-12 to 13, -20 to 20, -20 to 18	-14 to 16, -33 to 27, -30 to 30
Reflections collected / unique	14311/13638 [R(int) = 0.0345]	27350/10121 [R(int) = 0.0977]	61173/17064 [R(int) = 0.0809]
Completeness to theta = 27.50	99.5 %	99.5%	99.7 %
Absorption correction	None	None	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	13638 / 0 / 974	10121 / 6 / 667	17064 / 56 / 1188
Goodness-of-fit on F^2	1.014	1.247	0.992
Final R indices [I>2σ (I)]	R_1=0.0957,wR_2=0.2719	R_1=0.1579,wR_2=0.3788	R_1=0.0703,wR_2=0.1788
R indices (all data)	R_1=0.2252,wR_2=0.3585	R_1=0.2362,wR_2=0.4298	R_1=0.1507,wR_2=0.2328
Largest diff. peak and hole($e{\cdot}Å^{-3}$)	0.738 and -0.421	1.710 and -0.770	0.730 and -0.486

2.2.3 关于间苯二酚杯芳烃磺酸酯类衍生物及其晶体结构的讨论

间苯二酚杯芳烃醚酯类衍生物因桥连基团的不同而呈现不同的分子构型（*rccc* 和 *rctt*）。为进一步研究引入基团对其分子构型的影响，分别在这几种杯芳烃母体（除二茂铁基母体外）的酚羟基位置引入体积较大的对甲苯磺酸基(**Scheme 3**)，以讨论空间位阻对分子构型的影响。目前只得到甲基桥连杯芳烃的晶体(**Fig. 4** 和 表 **2-2**)，另两个晶体不够稳定。从仅有的这个晶体结构看，空间位阻似乎对脂肪链基桥连的杯芳烃构型没有影响，仍为 *rccc* (all *cis*)构型，从已有的文献[6,7]中还未发现(*cis-trans-trans*) 构型。



C_1: R=Ph
C_2: R=C_6H_4OH
C_4: R=CH_3

$TsOC_1$: R=Ph
$TsOC_2$: R=$C_6H_4OSO_2C_6H_4CH_3$
$TsOC_4$: R=CH_3

Scheme 3

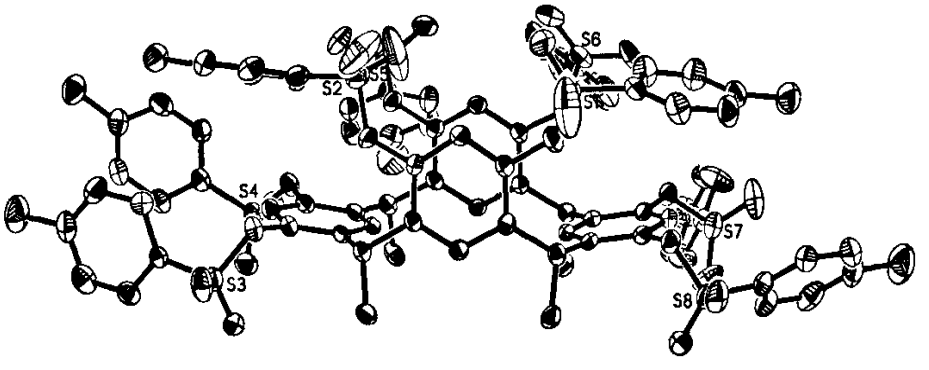


Figure 4. 化合物 **$TsOC_4$** 的晶体结构侧视图

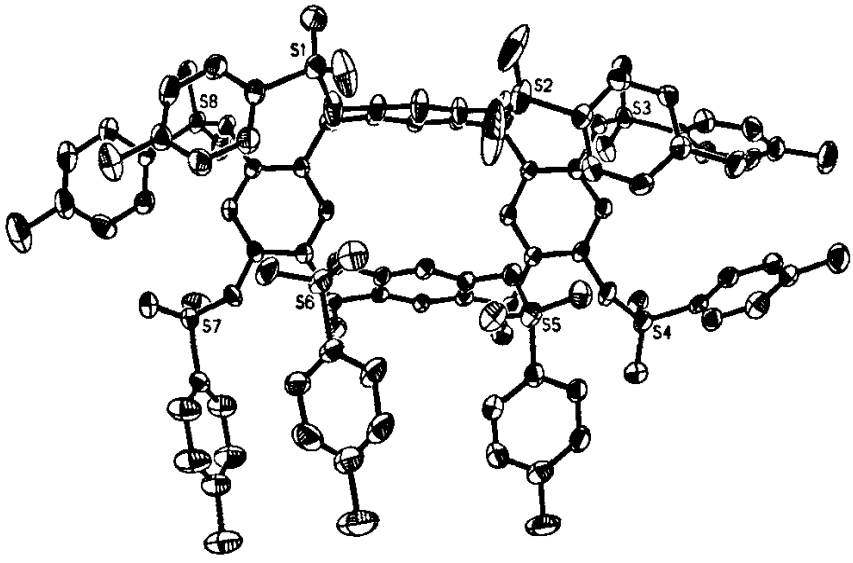


Figure 5. 化合物 **TsOC$_4$** 的晶体结构俯视图

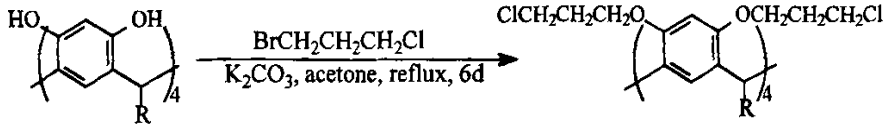
表 **2-2** 化合物 **TsOC$_4$** 和 **Z$_1$LB** 的晶体数据

	TsOC$_4$	**Z$_1$LB**
Empirical formula	$C_{91}H_{83}Cl_9O_{24}S_8$	$C_{76}H_{80}Cl_8O_8$
Formula weight	2136.10	1405.09
Temperature(K)	273(2)	273(2) K
Wavelength(Å)	0.71073	0.71073Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1	Monoclinic, P2(1)/n
Unit cell dimensions	a=14.8222(18)Å,α=5.916(2)°	a = 9.9597(14)Å, α = 90 °
	b=15.1684(19)Å,β=105.509(2) °	b= 15.151(2) Å, β= 99.471(2)°
	c=24.515(3)Å,γ= 108.823(2)°	c = 24.295(3) Å, γ = 90°
Volume(Å^3)	4917.4(10)	3616.3(9)
Z ,Calculated density (g·cm^{-3})	2, 1.443	2, 1.290 g·cm^{-3}
Absorption coefficient(mm^{-1})	0.498	0.365 mm^{-1}
F(000)	2204	1472
Crystal size(mm)	0.30× 0.30 × 0.20	0.30×0.30×0.20
θ range for data collection	2.04 to 25.00	2.17 to 25.00
h, k, l ranges	-17 to12, -18 to 17, -29 to 29	-11≤h≤11, -18≤k≤17, -28≤l≤15
Reflections collected / unique	25593 / 17014 [R(int) = 0.0349]	18473 / 6357 [R(int) = 0.0417]
Completeness to theta =	98.3%	99.8 %

27.50		
Absorption correction	None	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	17014 / 9 / 1202	6357 / 17 / 425
Goodness-of-fit on F^2	1.040	1.280
Final R indices [I>2σ (I)]	R_1=0.1008,wR_2=0.2882	R_1 = 0.1165, wR_2 = 0.3581
R indices (all data)	R_1=0.1628,wR_2=0.3458	R_1 = 0.1861, wR_2 = 0.3974
Largest diff. peak and hole(e·Å^{-3})	1.084 and -0.855	0.728 and -1.027

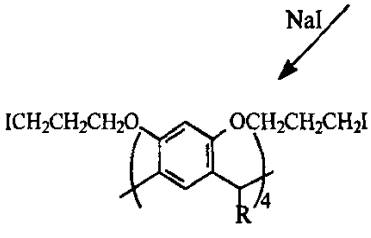
2.2.4 关于间苯二酚杯芳烃卤丙基类衍生物合成及其晶体结构的讨论

间苯二酚杯芳烃氯丙基类衍生物是采用和醚酯类衍生物相似的方法合成得到的（**Scheme 4**）。不同之处在于，体系中无需加入 KI，这样做是为了控制 1-溴-3-氯丙烷与杯芳烃酚羟基的反应只在溴这一端，而反应活性较低的氯这一端不发生反应，从而得到氯丙基的产物。



C_1: R=Ph
C_2: R=C_5H_4OH
C_3: R=Fc
C_4: R=CH_3

Z_1LB: R=Ph
Z_2LB: R=$OCH_2CH_2CH_2Cl$
Z_3LB: R=Fc
Z_4LB: R=CH_3



Z_1DB: R=Ph
Z_2DB: R=$OCH_2CH_2CH_2I$
Z_3DB: R=Fc
Z_4DB: R=CH_3

Scheme 4

此外，为减少副反应的发生和提高产率，反应中 1-溴-3-氯丙烷的用量应是杯芳烃母体的 100 倍以上。所得到的氯丙基类衍生物与亲核试剂（胺，乙酰丙酮负

离子等）不发生反应，遂将其和 NaI 作用，得到了活性更高的碘丙基类产物。可是和乙酰丙酮负离子的亲核取代反应仍不能发生。

化合物 Z_1LB 的晶体结构表明，分子呈 *rctt* (*cis-trans-trans*) 构型（**Fig. 6** 和表 **2-2**）。其杯环结构和化合物 Z_2 完全相同。

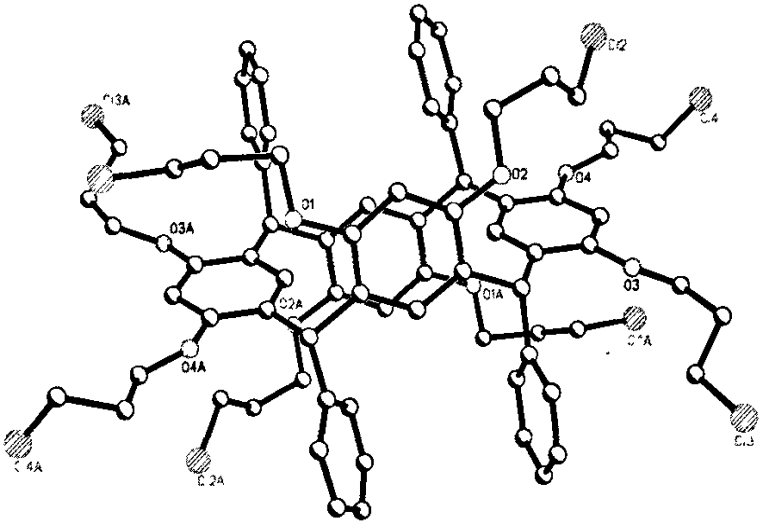
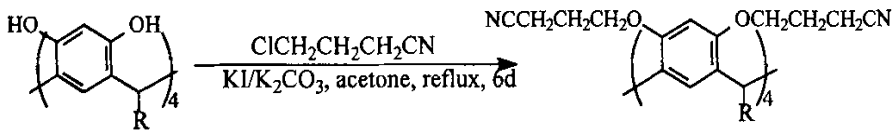


Figure 6. 化合物 Z_1LB 的晶体结构图

2.2.5 关于间苯二酚杯芳烃氰丙基类衍生物合成及其晶体结构的讨论

间苯二酚杯芳烃氰丙基类衍生物采用和醚酯类衍生物完全相同的方法合成得到的，在杯芳烃的酚羟基位置引入八个或十二个氰丙基（**Scheme 5**）。这些化合物的红外光谱中在 2250cm^{-1} 左右都出现 C≡N 的吸收，^{13}C 中在低场 152.0ppm 左右出峰，这些都表明腈基已接入到杯芳烃中。



C_1: R=Ph
C_2: R=C_5H_4OH
C_3: R=Fc
C_4: R=CH_3

Z_1LDQ: R=Ph
Z_2LDQ: R=$OCH_2CH_2CH_2CN$
Z_3LDQ: R=Fc
Z_4LDQ: R=CH_3

Scheme 5

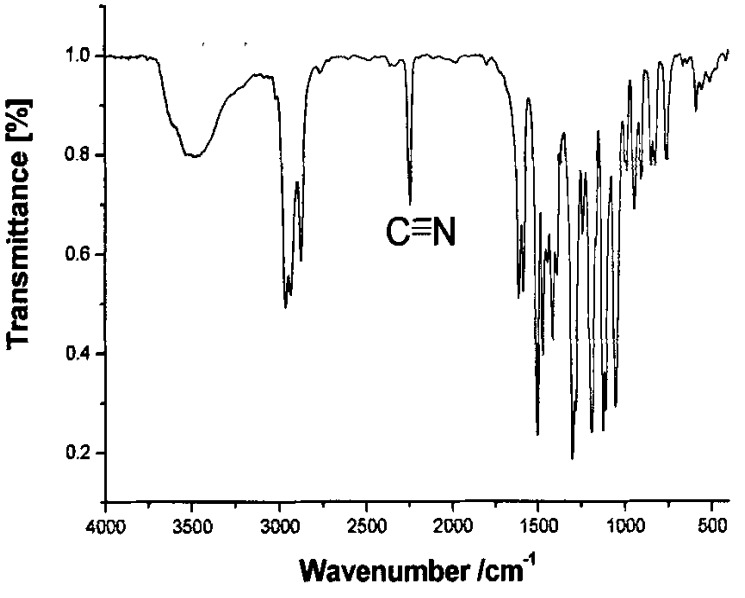


Figure 7. 化合物 **Z_4LDQ** 的红外光谱

化合物 **Z_2LDQ** 和 **Z_4LDQ** 的晶体结构示于 **Fig. 8** 和 **Fig. 9** 晶体数据列于表 **2-3**。**Z_2LDQ** 分子呈 *rctt* (*cis-trans-trans*) 构型，**Z_4LDQ** 分子呈 *rccc* (all *cis*)构型。**Z_2LDQ** 分子的杯环结构和化合物 **Z_2** 完全相同。

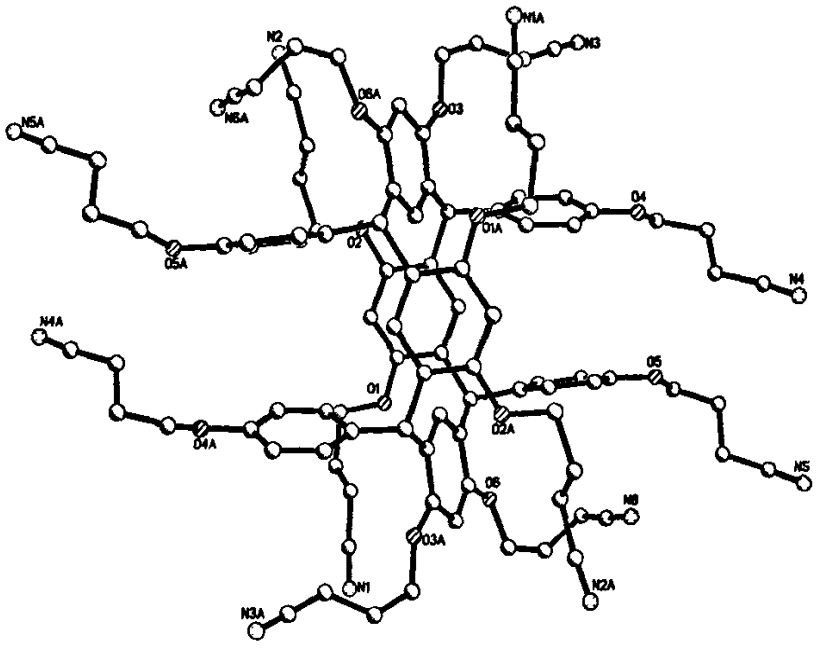


Figure 8. 化合物 Z_2LDQ 的晶体结构图

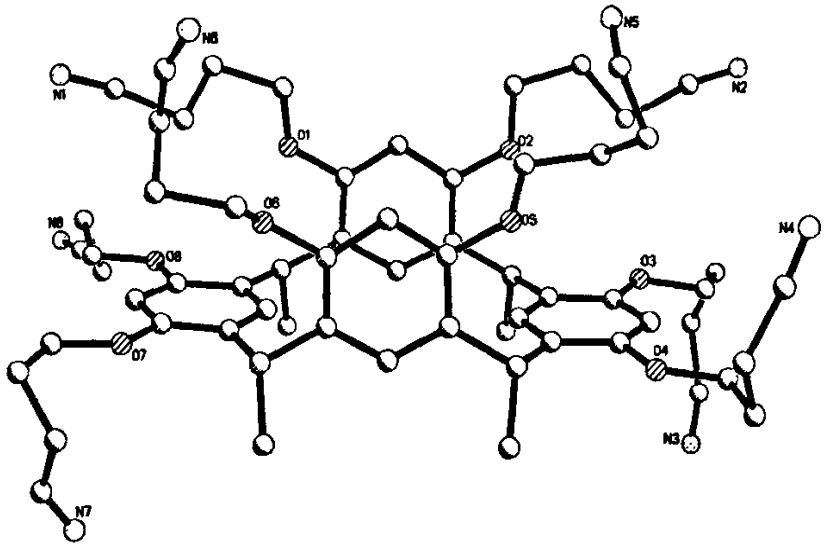


Figure 9. 化合物 Z_4LDQ 的晶体结构图

表 2-3 化合物 Z_2LDQ 和 Z_4LDQ 的晶体数据

	Z_4LDQ	Z_2LDQ
Empirical formula	$C_{64}H_{71}N_8O_8$	$C_{101}H_{101}Cl_3N_{12}O_{12}$
Formula weight	1080.29	1781.35
Temperature(K)	273(2)	296(2)
Wavelength(Å)	0.71073	0.71073
Crystal system, space group	Triclinic, P-1	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a=13.1227(15)Å, α= 8.4410(10)°	a=12.406(3)Å, α= 16.837(4)°
	b=15.8721(18)Å, β= 88.077(2)°	b=15.671(3)Å, β= 107.099(4)°
	c=16.4214(18)Å, γ= 85.100(2)°	c=15.728(5)Å, γ= 97.098(3)°
Volume(Å^3)	3169.4(6)	2487.3(11)
Z, Calculated density(g·cm^{-3})	2, 1.132	1, 1.281
Absorption coefficient(mm^{-1})	0.076	0.239
F(000)	1150	1014
Crystal size(mm)	0.30×0.20×0.15	0.25×0.20×0.10
Theta range for data collection(°)	2.00 to 25.00	2.02 to 25.21
Limiting indices	-15≤h≤14, -18≤k≤18, -19≤l≤17	-16≤h≤15, -20≤k≤19, -21≤l≤21
Reflections collected / unique	16507/10989 [R(int) = 0.0174]	23355/12018 [R(int) = 0.1641]
Completeness to theta = 27.50	98.3 %	84.5 %
Absorption correction	None	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	10989/32/726	12018/0/596
Goodness-of-fit on F^2	1.533	0.738
Final R indices [I>2σ(I)]	R_1 = 0.1570, wR_2 = 0.4166	R_1 = 0.1009, wR_2 = 0.2545
R indices (all data)	R_1 = 0.2205, wR_2 = 0.4655	R_1 = 0.3606, wR_2 = 0.3519
Largest diff. peak and hole(e·Å^{-3})	1.264 and -0.621	0.583 and -0.524

2.2.6 含二茂铁基间苯二酚杯芳烃衍生物的电化学性质研究

以下三组图片表示浓度为 5×10^{-4}M 的含二茂铁基间苯二酚杯芳烃[8-19]衍生物 Z_3、Z_3L 和 Z_3LDQ 在 CH_2Cl_2 中，电位控制在 0.0-1.0V (vs SCE)，不同扫速（v）下的循环伏安图（CV）以及峰电流 i_{pa} 和扫描速率的平方根 $v^{1/2}$ 之间的关系。

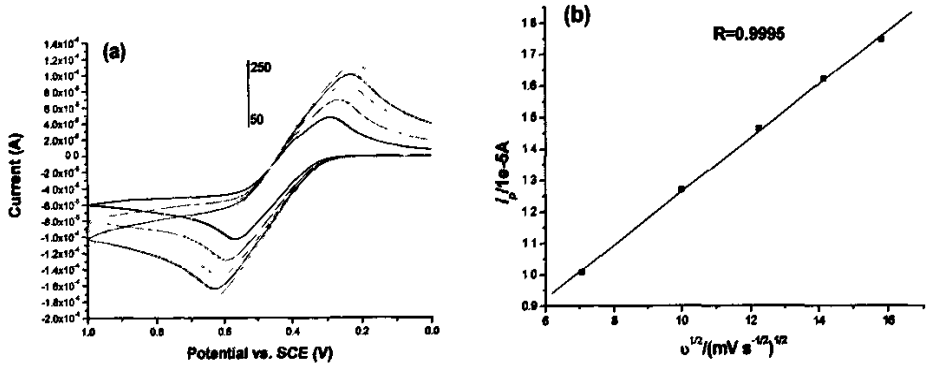


Figure 10. **(a)** Cyclic voltammetric curves at different scan rate 50-250 mV s^{-1} (298K) for the ferrocene units in Z_3. **(b)** The relation of i_{pa} with $v^{1/2}$ of Z_3.

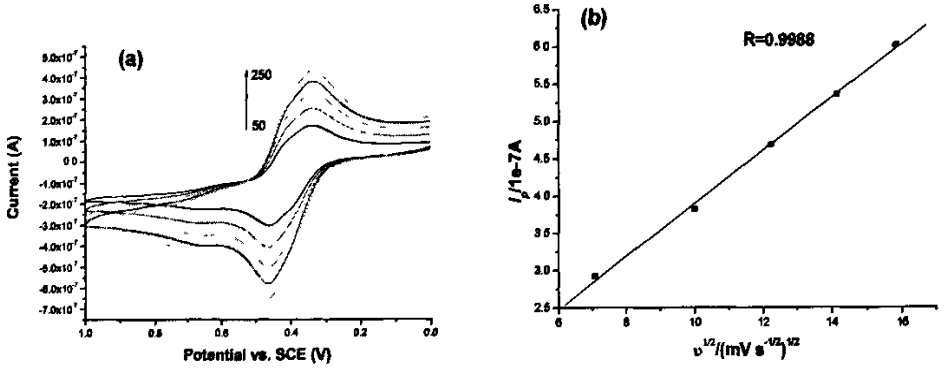


Figure 11. **(a)** Cyclic voltammetric curves at different scan rate 50-250 mV s^{-1} (298K) for the ferrocene units in Z_3L. **(b)** The relation of i_{pa} with $v^{1/2}$ of Z_3L.

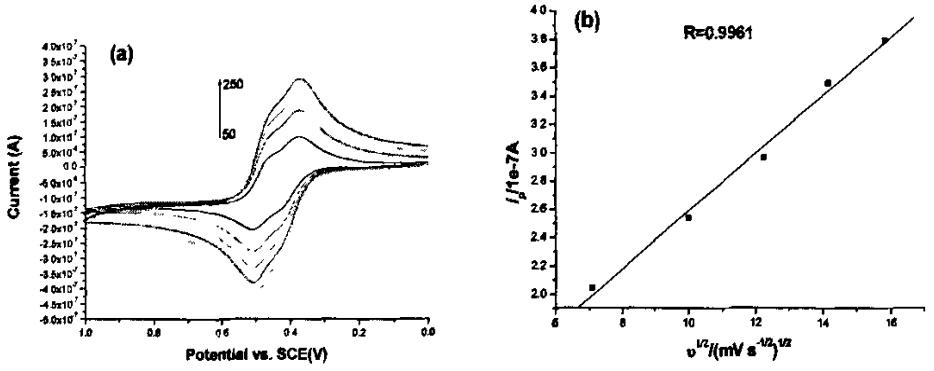


Figure 12. (a) Cyclic voltammetric curves at different scan rate 50-250 mV s^{-1} (298K) for the ferrocene units in Z_3LDQ. (b) The relation of i_{pa} with $v^{1/2}$ of Z_3LDQ.

Fig. 10、**Fig. 11** 和 **Fig. 12** 显示，电位扫描在 0.0-1.0V (vs SCE)范围内，可观察到一对电化学氧化还原峰。峰电流和电位随着扫描速率的变化而变化。以 i_{pa} 对 $v^{1/2}$ 作图，得到峰电流 i_{pa} 和扫描速率的平方根 $v^{1/2}$ 很好的线性关系的直线，但直线均未经过原点，表明这三种含二茂铁基间苯二酚杯芳烃衍生物 Z_3、Z_3L 和 Z_3LDQ 在所研究的电位范围内的电化学反应受扩散控制。从图中显示，当扫速 v 增加时峰电位 E_p 随之稍有增加，表明这几个电化学过程均为不可逆过程。而 Z_3 在电化学过程中在电极表面有吸附[20]，但扩散控制占主要。

参考文献

1. Sato, M.; Kono, H.; Shiga, M.; Motoyama, I.; Hata, K. *Bull. chem. soc. jap*, 41, 252(**1986**).
2. 戈云，功能化间苯二酚型杯芳烃主体分子的设计、合成和应用，*扬州大学硕士毕业论文*，**2004**，P17。
3. Beer, P. D.; Tite, E. L. *Tetrahedron letter*, **1988**, *29*, 2349.

4. 杨世柱, 邓旭忠, 钟立. *化学试剂*, **1999**, *21*, 214.
5. 艾小红, 杨世柱, 王腾凤. *化学试剂*, **2001**, *23*, 65.
6. Lippmann, V. T.; Wilde, H.; Pink, M.; Schayer, A.; Heme, M.; Mann, G. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1258.
7. Nummelin, S.; Falabu, D.; Shivanyuk, A.; Rissanen, K. *Org. lett.* **2004**, *6*, 2869.
8. Beer, P. D.; Tite, E. L.; Ibbotson, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1691.
9. Beer, P. D.; Keefe, A. D. *J. Inclusion Phenom.* **1987**, *5*, 499.
10. Beer, P. D.; Chen, Z.; Drew, M. G. B.; Gale, P. A. J. Chem. Soc., *Chem. Commun.* **1995**, 1851.
11. Beer, P. D.; Chen, Z.; Goulden, A. J.; Graydon, A.; Stockes, S. E.; Wear, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1834.
12. Beer, P. D.; Drew, M. G. B.; Hazlewood, C.; Hesek, D.; Hodacova, J.; Stockes, S. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.***1993**, 229.
13. Beer, P. D.; Hesek, D.; Kingston, J. E.; Smith, D. K.; Stockes, S. E.; Drew, M. G. B. *Organometallics*, **1995**, *14*, 3288.
14. Beer, P. D.; Drew, M. G. B.; Ibbotson, A.; Tite, E. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1498.
15. Gale, P. A.; Chen, Z.; Drew, M. G. B.; Heath, J. A.; Beer, P. D. *Polyhedron*, **1998**, *17*, 405.
16. Dumazet, I.; Beer, P. D. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 785.
17. Beer, P.D.;Gale,P.A.;Hesek, D.*Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 767.
18. Tomapatanaget, B.; Tuntulani, T.; Chailapakul, O. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1539.
19. Tomapatanaget, B.; Tuntulani, T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8105.
20. Mejia-Rodriguez, R.; Chong, D.; Reibenspies, J. H.; Soriaga, M. P.; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12004.

第三章 间苯二酚杯芳烃酰胺类衍生物的合成

间苯二酚杯芳烃的酰胺衍生物由于具有很好的物理和化学性能，被广泛应用于分子识别领域[1-6]。目前，这类分子的设计和合成已经成为研究的热点，化学家们研究开发出了很多性能优越的化合物。本文在间苯二酚杯芳烃的酰胺化合物合成方面作了较为系统地研究，合成得到两大类（九种）间苯二酚杯芳烃酰胺化合物，并通过 X-射线衍射得到其中两个化合物的晶体结构。还对有电化学活性的间苯二酚杯芳烃衍生物进行循环伏安（CV）的测定。

3.1 实验部分

化学试剂

所有溶剂均为分析纯试剂。丙酮用无水 K_2CO_3 干燥四天以上备用，粉末状碳酸钾，氯乙酰氯，二乙胺，N-甲基苯胺，苯乙胺，甲胺溶液（40%），正丁胺，苯（$CaCl_2$ 干燥），三乙胺（KOH 干燥），无水碘化钾，95%乙醇。

反应进程用 TLC 跟踪检测。

测试仪器(同上)

3.1.1 杯[4]间苯二酚芳烃与 α-氯乙酰胺直接烃基化反应

3.1.1.1 α-氯乙酰胺的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中加入二乙胺或*N*-甲基苯胺(0.1mmol)，三乙胺(0.12 mmol)和无水苯，冰浴冷却至 0℃，后滴加氯乙酰氯（0.11mmol），滴加完后撤去冰浴，室温搅拌 5h，反应完全后，加水洗去铵盐，分离出有机层，$CaCl_2$ 干燥后旋转蒸发去溶剂，N,N-二乙基-α-氯乙酰胺产品经减压蒸馏得无色液体产品。α-α-氯乙酰胺无需蒸馏，直接得到其黑褐色固体。

3.1.2.1 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八(N,N-二乙基-氨甲酰基甲氧基)-2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃（Z_1L_1）的合成

在 250mL 圆底瓶中加入 2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃 $\mathbf{C_1}$（1mmol, 0.792g），K_2CO_3（100mmol, 13.8g），KI（0.5g），N_2 保护下加热回流 0.5 h 以上，再滴加氯乙酰二乙胺（12mmol, 0.876g），再继续回流反应 6d。反应结束待反应液冷却后，抽滤除去无机盐，滤液旋转蒸发至干得红褐色油状物，加 95%乙醇静置结晶，抽滤得到淡黄色固体，粗产品经无水乙醇重结晶可得纯产品，为白色固体。产率: 42.2%, mp: 220-221℃。 IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3482(m), 2975(m), 1645(vs), 1500(m), 1460(m), 1290(m), 1195(m), 1098(m), 1040(m), 931(w), 798(w), 702(w).^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=6.31-6.90(m, 28H, Ar-H), 5.81(s, 4H, Ar-CH), 4.34-4.46(m, 16H, OCH_2), 2.83-3.32(m, 32H, N-CH_2), 0.82-1.09(m, 48H, CH_3). $C_{100}H_{128}N_8O_{16}$(1698.16): calcd C 70.73, H 7.60,N 6.60; found C 70.36, H 7.32, N 6.55.

3.1.2.2 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八(N,N-二乙基氨甲酰基甲氧基)-2, 8, 14, 20-四[p-(N,N-二乙基-氨甲酰基甲氧基)苯基]杯[4]间苯二酚芳烃（$\mathbf{Z_2L_1}$）的合成

实验步骤同上，产物为白色固体。产率 60.0%, mp: 125-126℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3440(m), 2972(m), 1644(vs), 1508(m), 1381(m), 1300(m), 1194(m), 1099(m), 798(w). ^{1}H NMR (DMSO-d_8) [ppm]: δ=6.28-6.58(m, 24H, Ar-H), 5.66(s, 4H, Ar-CH), 4.61(s, 8H, OCH_2), 4.40-4.47(m, 16H, OCH_2), 2.98-3.26(m, 48H, N-CH_2), 0.84-1.14(m, 72H, CH_3). $C_{124}H_{172}N_{12}O_{24}$(2214.80): calcd C 67.25, H 7.83, N 7.59; found C 66.98, H 7.78, N 7.45.

3.1.2.3 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八(N,N-二乙基-氨甲酰基甲氧基)-2, 8, 14, 20-四二茂铁基杯[4]间苯二酚芳烃（$\mathbf{Z_3L_1}$）的合成

实验步骤同上，产物为黄色固体。产率: 35.0%, mp: 208℃(decomp.)。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ= 3425(w), 2972(m), 1654(vs), 1497(s), 1265(m), 1145(m), 873(w), 493(w).^{1}H NMR (DMSO-d_6)[ppm]: δ=6.45(s, 8H, ArH), 5.62(s, 4H, ArCHAr), 4.92(s, 16H, OCH_2), 4.07(s, 8H, C_5H_4), 3.95(s, 20H, Cp), 3.81(s, 8H, C_5H_4), 1.30(m, 32H, CH_2), 1.15-1.06(m, 48H, CH_3).

3.1.3.1 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八(N,N-甲基苯基-氨甲酰基甲氧基)-2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃（$\mathbf{Z_1L_2}$）的合成

在 250mL 圆底瓶中加入 2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃 $\mathbf{C_1}$（1mmol, 0.792g），K_2CO_3（100mmol, 13.8g），KI（0.5g），N_2 保护下加热回流 0.5 h 以上，再加入 N,N-甲基苯基氯乙酰胺（12mmol, 2.202g），再继续回流反应 6d。反应结束待反应液冷却后，抽滤除去无机盐，滤液旋转蒸发至干得红褐色油状物，加 95% 乙醇静置结晶，抽滤得到淡黄色固体，粗产品经无水乙醇重结晶可得纯产品，为白色固体。产率:59.7%, mp:114-116℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3476(m), 3415(m), 2924(w), 1676(vs), 1616(w), 1594(m), 1495(vs), 1450(w), 1400(m), 1288(m), 1193(w), 1032(w), 999(w), 771(m), 700(m). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=7.22-7.31 (m, 32H, Ar-H), 6.98(s, 8H, Ar-H), 6.76(s, 4H, Ar-H), 6.61(s, 8H, Ar-H), 6.24-6.35 (m, 16H, Ar-H), 5.27(s, 4H, Ar-CH), 3.91-4.21(m, 16H, OCH_2), 3.20-3.31(m, 24H, N-CH_3). $C_{124}H_{112}N_8O_{16}$ (1970.30): calcd C 75.59, H 5.73, N 5.69; found C 75.25, H 5.62, N 5.55.

3.1.3.2 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八(N,N-甲基苯基-氨甲酰基甲氧基)-2, 8, 14, 20-四[p-(N,N-甲基苯基-氨甲酰基甲氧基)苯基]杯[4]间苯二酚芳烃（$\mathbf{Z_2L_2}$）的合成

实验步骤同上，产物为白色固体。于氯仿/乙醇中得到无色立方晶体。产率:73.7%, mp:106-108℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3475(m), 3059(w), 2925(w), 1677(vs), 1593(s), 1496(vs), 1442(m), 1393(m), 1289(m), 1179(w), 1105(w), 1033(w), 924(w), 772(m), 701(s), 558(m). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=7.36-7.45(m, 24H, Ar-H), 7.13-7.19(m, 28H, Ar-H), 6.98(s, 8H, Ar-H), 6.10-6.21(m, 24H, Ar-H), 5.29(s, 4H, Ar-CH), 4.26(s, 8H, OCH_2), 3.98-4.08(m, 16H, OCH_2), 3.19-3.34(m, 36H, N-CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=22.66, 31.59, 31.94, 37.42(CH_3), 66.07, 68.39, 68.49, 68.54(CH), 113.58, 126.88, 127.66, 127.13, 127.47, 127.88, 129.22, 129.65, 129.73, 129.99, 142.33, 142.64(aryl C), 154.39, 154.43, 155.61(CH_2), 167.79, 167.99, 168.03, 168.06(C=O). $C_{160}H_{148}N_{12}O_{24}$(2623.00): calcd C 73.27, H 5.69, N 6.41; found C 73.01, H 5.52, N 6.50.

3.2.1 杯[4]间苯二酚芳烃氧代乙酸乙酯与胺的反应

3.2.1.1 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八(N-丁基氧乙酰氨基)-2, 8, 14, 20-四(p- N-甲基氧乙酰氨基苯基)杯[4]间苯二酚芳烃（**Z_2ZDA**）的合成

在 50mL 烧瓶中加入 2, 8, 14, 20-四（p-羟基苯基）杯[4]间苯二酚芳烃的酯衍生物 **Z_2**（0.2mmol，0.378g）和过量的甲胺溶液(40%, 10mL) 或正丁胺(3mL)，20mL 无水乙醇为溶剂，加热回流 48 h。冷却至室温后旋转蒸发去溶剂，加入 3mL 无水乙醇得白色或黄色粉末，大量乙醇洗涤除去过量的胺得纯净产品。产率:65.0%, mp: >250℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3402(s), 2958(s), 2932(s), 2871(m), 1686(vs), 1610(w), 1584(w), 1537(m), 1507(m), 1440(m), 1406(w), 1302(m), 1247(m), 1199(m), 1103(m), 1056(m), 937(w), 860(w), 831(w). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=6.72(s, 4H, NH), 6.62(s, 8H, NH), 6.05-6.53(m, 24H, ArH), 5.71-5.76(s, 4H, ArCHAr), 4.35-4.40(m, 16H, OCH_2), 4.23(s, 8H, OCH_2), 3.37(s, 8H, NCH_2), 3.08-3.21(d, 8H, NCH_2), 2.93(s, 8H, NCH_2), 1.57(s, 8H, CH_2), 1.37(s, 8H, CH_2), 1.18-1.29(m, 32H, CH_2), 0.95(s, 12H, CH_3), 0.82-0.85(m, 24H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=13.65, 13.69(CH_3), 20.94, 20.00, 20.08, 31.61, 31.94, 38.81, 38.98, 42.45(CH_2), 67.72, 67.88(CH), 114.85, 125.08, 125.59, 129.53, 129.61, 134.14(aryl C), 153.50, 153.96, 156.28(CH_2), 166.42, 166.71, 167.23(C=O).

3.2.1.2 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八(N-甲基氧乙酰氨基)-2, 8, 14, 20-四二茂铁基杯[4]间苯二酚芳烃（**Z_3JA**）的合成

实验步骤同上，产物为黄色固体。产率: 52.0%, mp: 176-178℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3419(s), 2356(w), 2322(w), 1664(vs), 1499(m), 1442(w), 1408(w), 1386(w), 1287(m), 1189(m), 1102(m), 1045(m), 812(w), 672(m). ^{1}H NMR (DMSO-d_8) [ppm]: δ=7.63(br, 8H, NH), 6.24(s, 8H, ArH), 5.60(s, 4H, ArCHAr), 4.53(s, 16H, OCH_2), 4.05(s, 8H, C_5H_4), 3.98(s, 8H, C_5H_4), 3.84-3.87(s, 20H, Cp), 2.69(s, 24H, CH_3). ^{13}C NMR (DMSO-d_6) [ppm]: δ=25.91(CH_3), 35.12 (CH), 67.75, 68.42, 68.61, 68.82(ferrocenyl C), 91.69(ferrocenyl C, *ipso*), 126.97, 129.51(aryl C), 153.42(CH_2),

168.78(C=O).

3.2.1.3 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八(N-丁基氧乙酰氨基)-2, 8, 14, 20-四二茂铁基杯[4]间苯二酚芳烃（**Z_3ZDA**）的合成

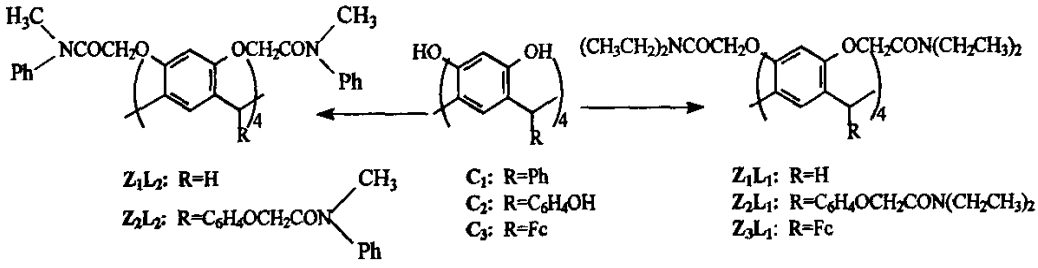
实验步骤同上，产物为黄色固体。产率:55.0%, mp: 180-182℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3407(m), 2957(m), 2931(m), 1668(vs), 1539(m), 1499(m), 1440(w), 1289(m), 1190(m), 1104(m), 1055(w), 805(w), 493(w). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=7.08(br, 8H, NH), 6.20(s, 8H, ArH), 5.37(s, 4H, ArCHAr), 4.55(s, 16H, OCH_2), 4.12(s, 8H, C_5H_4), 3.79(s, 8H, C_5H_4), 3.92(s, 20H, Cp), 3.28(s, 16H, CH_2), 1.55(s, 16H, CH_2), 1.39(s, 16H, CH_2), 0.95(s, 24H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=13.69(CH_3), 20.09, 31.59, 36.20(CH_2), 38.97, 39.05 (CH), 68.15, 68.45, 68.55(ferrocenyl C), 89.71(ferrocenyl C, *ipso*), 129.92(aryl C), 153.49, 153.73(CH_2), 167.87(C=O).

3.2 结果与讨论

杯芳烃酰胺衍生物能通过氢键与很多小分子和离子发生超分子作用[7-12]，被广泛应用于分子识别领域，是一类极具价值的分子识别体。我们选择间苯二酚杯芳烃作为衍生平台，采用两种不同途径合成得到了一系列酰胺化衍生物。

3.2.1 方法一：

将氯乙酰胺与间苯二酚杯芳烃在 K_2CO_3/KI/丙酮中直接烃基化成酰胺（**Scheme 1**），产率中等。反应的关键是生成物在丙酮中有较好的溶解性，反应体系要干燥，反应时间要足够长（一周左右）。产物的分离提纯比较简单，析出的固体在抽滤时用乙醇洗涤基本上就能得到较为纯净的产品，进一步提纯也只需乙醇重结晶一次即可。



Scheme 1

以上合成的一系列酰胺衍生物红外光谱中在 1680cm^{-1} 左右处都有很强的酰胺羰基 C=O 的吸收峰。通过对这些化合物晶体的培养，从乙醇/氯仿的混合溶剂中得到了 Z_2L_2 的无色立方晶体。其晶体结构图示于 **Fig. 1**，晶体数据列于表 **3-1** 中。杯环结构呈现 *rctt* (*cis-trans-trans*) 构型，分子外围分布着 12 个苯环，加上杯环上 8 个苯环，该分子共有 20 个苯环。

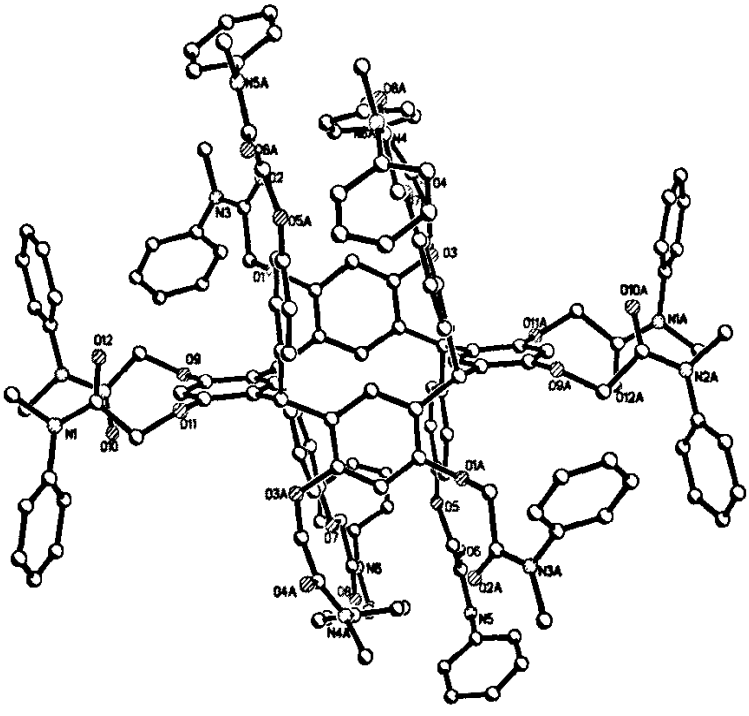
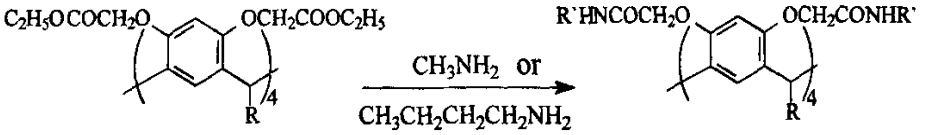


Figure 1. 化合物 Z_2L_2 的晶体结构图

3.2.2 方法二②：

将间苯二酚杯芳烃醚酯衍生物与脂肪族伯胺直接酰胺化（**Scheme 2**）。反应在

无水乙醇中进行，而间苯二酚杯芳烃醚酯衍生物在加热情况下仍不溶于无水乙醇，因此该反应为非均相反应。但随着反应的进行，生成的酰胺衍生物溶于无水乙醇，因此，当反应液由混浊变为澄清时表明反应结束。后处理时，蒸除溶剂后得油状物，加入无水乙醇即可析出固体产物，处理方便。



Z_2: R=$C_6H_4OCH_2COOC_2H_5$
Z_3: R=Fc

Z_2JA: R=$C_6H_4OCH_2CONHR'$, R'=CH_3
Z_2ZDA: R=$C_6H_4OCH_2CONHR'$, R'=$(CH_2)_3CH_3$
Z_3JA: R=Fc, R'=CH_3
Z_3ZDA: R=Fc, R'=$(CH_2)_3CH_3$

Scheme 2

由于脂肪族单胺的氨基反应活性较高，容易和酯基发生取代反应生成酰胺。实验中也曾采用芳香胺与之反应，都未能得到预期产物。反应中间苯二酚杯芳烃醚酯衍生物中有 8 或 12 个酯基要与胺反应，所以反应时间相对要长一些（一般大于 48h）。若反应不充分，则在红外光谱中在 1750cm^{-1} 左右有酯羰基的强吸收。

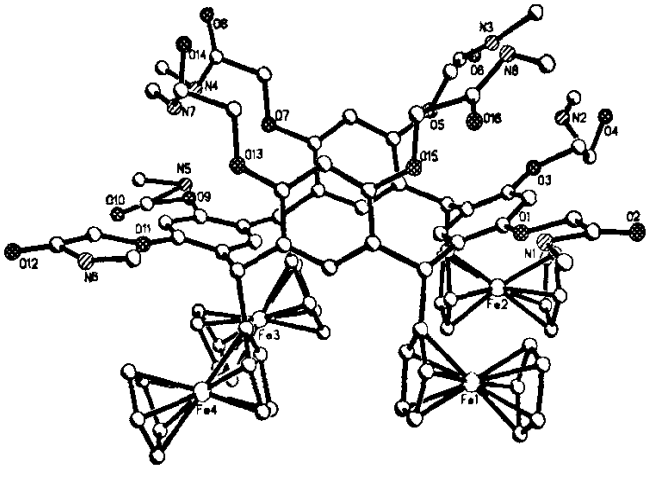


Figure 2. 化合物 Z_3JA 的晶体结构图

杯芳烃分子结构庞大，其衍生物的极性一般较大，给产物的提纯带来困难。一般是用反复重结晶的方法得到较为纯净的产品。具体办法是将粗产品溶于少量

氯仿中，加大量乙醇但未使之析出，然后静置利用氯仿比乙醇挥发速度的较快的原理，使产物慢慢从溶液中析出，这样就可以得到比较纯净的产品。如果幸运的话还可能直接析出晶体。**Z_3JA** 的晶体就是根据上述方法得到的。晶体结构显示，**Z_3JA** 中四个二茂铁基在分子下缘顺序排列，分子为 *rccc* (all *cis*)构型。

表 **3-1** 化合物 **Z_2L_2** 和 **Z_3JA** 的晶体数据

	Z_2L_2	Z_3JA
Empirical formula	$C_{160}H_{148}N_{12}O_{24}$	$C_{92}H_{96}Fe_4N_8O_{16}$
Formula weight	2623.00	1793.21
Crystal system, space group	Triclinic, P -1	Monoclinic, P21/c
Unit cell dimensions		
a (Å)	12.889(2)	12.968(5)
b (Å)	17.531(3)	24.154(10)
c (Å)	18.759(3)	33.495(12)
β (°)	77.895(3)	98.201(7)
Volume (Å^3)	3877.2(10)	10384(7)
Z, Calculated density (g cm^{-3})	2, 1.287	4, 1.152
Absorption coefficient (mm^{-1})	0.189	0.607
F(0 0 0)	1580	3776
Crystal size (mm)	0.20×0.20×0.10	0.20×0.20×0.10
θ Range for data collection (°)	2.20 to 25.00	1.97 to 25.00
Limiting indices	$-15\le h\le 13$,$-20\le k\le 20$, $-22\le l\le 19$	$-8\le h\le 15$,$-28\le k\le 28$, $-39\le l\le 27$
Reflections collected/unique	20383/13469 [R_{int} = 0.0735]	42371/17361 [R_{int} = 0.2165]
Completeness (%)	98.5	94.9
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	13469 / 0 / 961	17361 / 54 / 491
Goodness-of-fit on F^2	0.887	1.156
Final R indices [$I > 2\sigma I$]	R_1 = 0.0993, wR_2 = 0.2388	R_1 = 0.1997, wR_2 = 0.4666
R indices (all data)	R_1 = 0.2555, wR_2= 0.3130	R_1 = 0.3996, wR_2= 0.5280
Largest difference peak and hole (e Å^{-3})	0.815 and -0.525	1.688 and -0.599

3.2.2 含二茂铁基间苯二酚杯芳烃酰胺衍生物的电化学性质研究

含二茂铁基间苯二酚杯芳烃酰胺衍生物 **Z_3L_1**, **Z_3JA** 和 **Z_3ZDA** 在不同扫速（v）下的循环伏安图（CV）以及峰电流 i_{pa} 和扫描速率的平方根 $v^{1/2}$ 之间的关系分别示于 **Fig. 3**、**Fig. 4** 和 **Fig. 5**。实验是在酰胺衍生物浓度为 5×10^{-4}M 的 CH_2Cl_2，电位控制在 0.0-1.0V (vs SCE)，不同扫速（v）下进行的。

表 3-2 50mV s^{-1} 下 **Z_3L_1**, **Z_3JA** 和 **Z_3ZDA** 电化学数据

Entry / Fc-e→Fc^+	E_{pa}[V]	E_{pc}[V]	ΔE_p[V]	$E_{1/2}$[V]
FcH	0.548	0.441	0.107	0.494
Z_3L_1	0.520	0.303	0.217	0.412
Z_3JA	0.482	0.378	0.104	0.430
Z_3ZDA	0.513	0.368	0.145	0.441

化合物 **Z_3L_1** 在扫描过程中可逆性较差，电化学过程受吸附控制[13]，峰电流 i_{pa} 和扫描速率的平方根 $v^{1/2}$ 不成线型关系，氧化还原过程为不可逆过程。

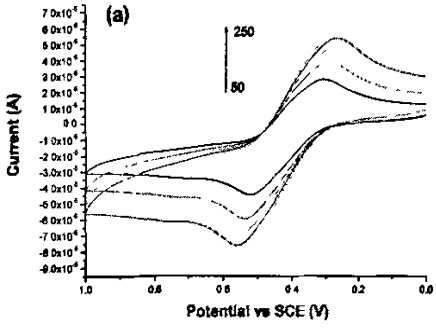


Figure 3. (a) Cyclic voltammetric curves at different scan rate 50-300 mV s^{-1} (298K) for the ferrocene units in **Z_3L_1**.

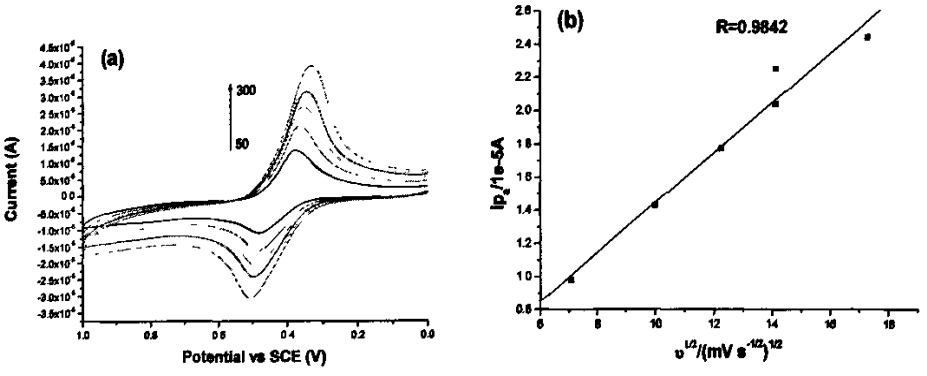


Figure 4. **(a)** Cyclic voltammetric curves at different scan rate 50-300 mV s^{-1} (298K) for the ferrocene units in **Z_3JA**. **(b)** The relation of i_{pa} with $\nu^{1/2}$ of **Z_3JA**.

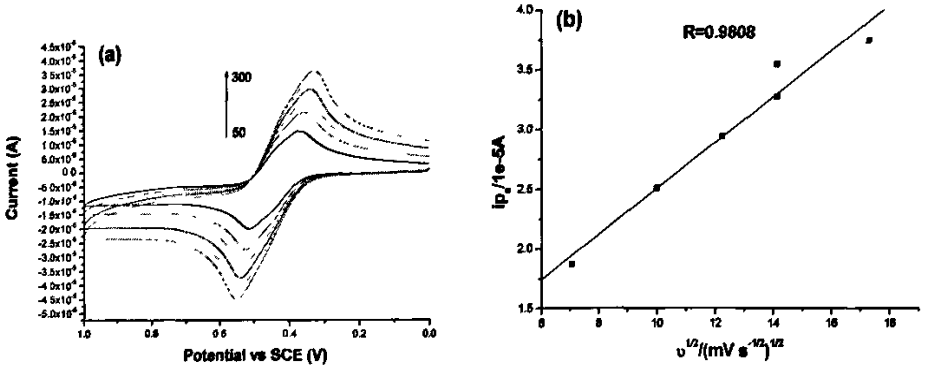


Figure 5. **(a)** Cyclic voltammetric curves at different scan rate 50-300 mV s^{-1} (298K) for the ferrocene units in **Z_3ZDA**. **(b)** The relation of i_{pa} with $\nu^{1/2}$ of **Z_3ZDA**.

Fig. 4 和 **Fig. 5** 显示，电位扫描在 0.0-1.0V (vs SCE)范围内，随着扫速 ν 的增加，峰电位 E_p 随之稍有增加，表明这两个电化学过程为不可逆过程。此外，以 i_{pa} 对 $\nu^{1/2}$ 作图，得到峰电流 i_{pa} 和扫描速率的平方根 $\nu^{1/2}$ 很好的线性关系的直线，表明 **Z_3JA** 和 **Z_3ZDA** 在所研究的电位范围内的电化学过程受扩散控制。

参考文献

1. Lewis, P. T.; Davis, C. J.; Cabell, L. A.; He, M.; Read, M. W.; McCarroll, M. M.; Strongin, R. M. *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 589.
2. Davis, C. J.; Lewis, P. T.; Billodeaux, D. R.; Fronczek, F. R.; Escobedo, J. O.; Strongin, R. M. *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 2443.
3. He, M.; Johnson, R. J.; Escobedo, J. O.; Beck, P. A.; Kim, K. K.; St Luce, N. N.; Davis, C. J.; Lewis, P. T.; Fronczek, F. R.; Melancon, B. J.; Mrse, A. A.; Treleaven, W. D.; Strngin, R. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5000.
4. Rhlalou, T.; Ferhat, M.; Fronji, M. A.; Langevin, D.; Mtayer, M.; Verchre, J–F. *J. Membrane Science*, **2000**, *168*, 63.
5. Tbeur, N.; Rhlalou, T.; Hlaïbi, M.; Langevin, D.; Mtayer, M.; Verchre, J-F. *Carbohydrate Research*, **2000**, *329*, 409.
6. Verchre, J-F. *Macromol. Symp.*, **2002**, *188*, 105.
7. Vuano, B.M.; Pieroni, O. I. *An. Asoc. Quim. Argent.* **1998**, *86*, 69. (CA 129: 260214b)
8. Sansone, F.; Barboso, S.; Casnati, A.; *et al. Eur. Org. Chem.* **1998**, 897.
9. Sidorov, V.; Kotch, F. W.; Abdrakhmanova, G.; *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2267.
10. Murakami, H.; Shinkai, S. *Tetrahedron Letters*, **1993**, *34*,4237.
11. Lazzarotto, F.; Sansone, L.; Baldini, *et al. Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 595.
12. Rincn, A. M.; Prrados, P.; Mendoza, J. de. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 640.
13. Mejia-Rodriguez, R.; Chong, D.; Reibenspies, J. H.; Soriaga, M. P.; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12004.

第四章 间苯二酚杯芳烃 Schiff 碱衍生物的合成

Schiff 碱类化合物在配合物合成中是很好的配体[1-10]。目前，在间苯二酚杯芳烃母体上引入 C=N 基团，制得间苯二酚杯芳烃 Schiff 碱类衍生物的研究还比较少。由于 N 原子的引入可以增强其络合能力，因此引入 N 原子的杯芳烃衍生物对配位化学研究将有现实意义。本文中设计合成了一系列末端连有亚胺基的间苯二酚杯芳烃席夫碱衍生物。它们都是良好的多齿席夫碱配体，在金属离子识别和配位化学中将有广泛的应用。

1.1 间苯二酚杯芳烃酰胺类衍生物的合成

4.1 实验部分

化学试剂:

所有溶剂均为分析纯试剂。丙酮用无水 K_2CO_3 干燥四天以上备用，粉末状碳酸钾，水合肼（80%），冰醋酸，二茂铁甲醛（自制），水杨醛，2-吡啶甲醛，3-吡啶甲醛，4-吡啶甲醛，无水乙醇。

反应进程用 TLC 跟踪检测。

4.1.1 间苯二酚杯芳烃酰肼衍生物的合成

在 50mL 圆底烧瓶中加入间苯二酚杯[4]芳烃的醚酯衍生物(0.5mmol)和水合肼(8mL, 80%)，回流搅拌 10h。冷却后抽滤，乙醇洗涤后得产品。

化合物 **Z_1J**: 白色固体, 产率: 92.0%, mp: >250℃。 IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3397(s), 1683(vs), 1612(s), 1503(vs), 1438(m), 1407(m), 1299(s), 1199(s), 1161(m), 1106(s), 1061(s), 930(m), 709(m).

化合物 **Z_2J**: 白色固体, 产率: 85.0%, mp: >250℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3401(s), 1680(s), 1611(s), 1508(vs), 1438(m), 1405(m), 1296(s), 1160(m), 1103(m), 1106(s), 1030(m), 927(w), 827(w).

化合物 **Z_3J**: 黄色固体, 产率:75.8 %, mp: 198℃。 IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=2405(s), 1672(vs), 1500(vs), 1197(s), 1060(ms), 1145(ms), 873(w).

化合物 **Z_4J**: 白色固体, 产率: 81.0%, mp: >250℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3428(m), 1696(vs), 1616(m), 1498(s), 1435(w), 1406(w), 1299(m), 1242(w), 1208(w), 1187(m), 1131(m), 1109(m), 1060(w), 899(w), 834(w).

4.1.2 间苯二酚杯芳烃酰腙衍生物的合成

4.1.2.1 含二茂铁基酰腙衍生物的合成

在 50mL 的圆底烧瓶中，将间苯二酚杯芳烃酰肼衍生物(0.1mmol)溶于 5mL 冰醋酸中，将二茂铁甲醛（过量）或乙酰二茂铁溶解于 10mL 无水乙醇中，滴加入上述醋酸溶液中。常温搅拌，十分钟左右有固体产生，继续搅拌 6h，抽滤，无水乙醇洗涤至滤液澄清，得纯净的固体产物。

化合物 **Z_1JE**.(R=C_6H_5, R'=H): 桔黄色固体, 产率: 89.7%, mp:>250℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3403 (m), 1686(vs), 1609(s), 1496(s), 1439(w), 1279(m), 1189(m), 1105(m), 821(m), 701(m). ^{1}H NMR (DMSO-d_6) [ppm]: δ=8.10 (s, 8H, NH), 7.01 (s, 8H, CH=N), 5.97-6.34(m, 28H, ArH), 5.75(s, 4H, ArCHAr, CH), 4.55-4.63 (m, 16H, CH_2), 4.41-4.22 (m, 32H, C_5H_4), 4.15(s, 40H, Cp). Anal Calcd for $C_{156}H_{136}Fe_8N_{16}O_{16}$: C, 63.78; H, 4.67; N, 7.63; found: C, 64.25; H, 4.79; N, 7.21.

化合物**Z_2JE**.(R=$C_6H_4OCH_2CONHN$=CHFc, R'=H): 桔黄色固体, 产率: 62.9%, mp:>250℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3401 (m), 1681 (vs), 1609 (s), 1507(s), 1440 (w), 1253 (m), 1189 (m), 1105 (m), 824 (m). ^{1}H NMR (DMSO-d_6) [ppm]: δ=8.10 (s, 12H, NH), 6.97(s, 12H, CH=N), 5.96-6.30(m, 24H, ArH), 5.75(s, 4H, ArCHAr, CH), 4.79-4.82(m, 24H, CH_2), 4.30-4.40(m, 48H, C_5H_4), 4.17(s, 60H, Cp). Anal Calcd for $C_{208}H_{184}Fe_{12}N_{24}O_{24}$: C, 61.32; H, 4.55; N, 8.25; found: C, 61.27; H, 5.07; N, 8.57.

化合物 **Z_3JE**. (R=Fc, R'=H): 桔红色固体, 产率: 79.0%, mp: 209℃ (decomp.)。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3441(s), 2918(vs), 2549(s), 1884(vs), 1618(m), 1487(m), 1282(m),

1105(s), 1022(w), 818(w), 785(m). ^{1}H NMR (DMSO–d_6) [ppm]: δ=7.97(s, 8H, NH), 6.73(s, 8H, CH=N), 6.54-6.60(s, 8H, ArH), 5.83(s, 4H, ArCHAr, CH), 4.54-4.62(m, 16H, CH_2), 4.17-4.37(m, 108H, C_5H_4). Anal Calcd for $C_{172}H_{152}Fe_{12}N_{16}O_{16}$: C, 61.31; H, 4.54; N, 6.65; found: C, 60.78; H, 4.83; N, 6.22.

化合物**Z_1JYXE**. (R=C_6H_5, R'=CH_3). 桔黄色固体, 产率: 88.0%, mp:>250℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3403(m), 1681(vs), 1610(s), 1499(s), 1438(w), 1298(m), 1196(m), 1104(m), 929(w), 703(w). ^{1}H NMR (DMSO–d_6) [ppm]: δ=8.39(s, 8H , NH), 6.74-7.04 (m, 28H, ArH), 6.44(s, 8H, CH=N), 5.85(s, 4H, ArCHAr, CH), 4.63-4.67(d, 16H, CH_2), 4.31-4.44(m, 32H, C_5H_4), 4.23(s, 40H, Cp), 1.97-2.14(m, 24H, CH_3).

4.1.2.2 含吡啶基酰腙衍生物的合成

在 50mL 的圆底烧瓶中，将间苯二酚杯芳烃酰肼衍生物(0.1mmol)溶于 5mL 冰醋酸中，将 2-吡啶甲醛（0.8 or 1.2 mmol）溶解于 10mL 无水乙醇中，滴加入上述醋酸溶液中。常温搅拌，十分钟左右有固体产生，继续搅拌 6h，抽滤，无水乙醇洗涤，氯仿/乙醇重结晶得纯净的固体产物。

化合物**Z_1JB**. (R = H). 产率: 91.2%, mp: 201-202℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3026(w), 1699(vs), 1610(m), 1589(m), 1495(s), 1414(w), 1271(m), 1188(m), 1104(m), 704(m). ^{1}H NMR (DMSO–d_6) [ppm]: δ=8.55(s, 8H, NH), 8.45(s, 8H, CH), 8.15(s, 8H, CH), 7.95(s, 8H, CH), 7.74(s, 8H, CH), 6.73-7.00(m, 28H, ArH), 6.39(s, 8H, CH=N), 5.88(s, 4H, ArCHAr, CH), 4.79(s, 16H, CH_2).

化合物**Z_2JB**. (R=$OCH_2CONHN=CHPy$). 产率: 93.0%, mp: 198-199℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3055(w), 1699(vs), 1608(m), 1584(m), 1507(s), 1467(w), 1236(m), 1183(m), 1104(m), 778(m). ^{1}H NMR (DMSO–d_6) [ppm]: δ=8.55(s, 12H , NH), 8.47(s, 12H, CH), 8.12(s, 12H, CH), 7.84(s, 12H, CH), 7.76(s, 12H, CH), 6.47-6.64(m, 24H, ArH), 6.37(m, 12H, CH=N), 5.86(s, 4H, ArCHAr, CH), 4.98(s, 8H, CH_2), 4.86(s, 16H, CH_2).

4.1.2.3 吡唑杂环衍生物的合成

在50mL的圆底烧瓶中，加入间苯二酚杯芳烃酰肼衍生物(0.1mmol)，乙酰丙酮（过量），对甲苯磺酸（催化量）和5mL四氢呋喃，后将烧瓶置于微波反应器内，功率130W间歇反应5min。旋转蒸发至干，加2mL氯仿溶解，过滤，向滤液中加乙醇析出固体，抽滤，乙醇洗涤，得纯净的固体产物。

化合物**Z_1JY**. 白色固体，产率：40.0%, mp: 143-145℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3477(w), 3414(w), 1747(vs), 1614(w), 1585(m), 1495(m), 1438(m), 1401(s), 1328(m), 1298(m), 1161(m), 1155(m), 960(s), 807(m). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ= 6.98(s, 8H, ArH), 6.88(s, 4H, ArH), 6.79(s, 8H, ArH), 6.40-6.54(m, 8H, ArH), 6.16(s, 4H, CH), 5.84-5.88(m, 8H, CH), 5.11-5.36(m, 16H, OCH_2), 2.43(s, 24H, CH_3), 2.09-2.18(m, 24H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=13.5, 13.8, 69.5, 110.6, 125.2, 126.7, 128.3, 129.0, 129.1, 129.2, 132.4, 142.3, 144.0, 144.1, 152.1, 152.3, 154.7, 154.9, 168.4. Anal. calcd. $C_{108}H_{104}N_{16}O_{16}$: C 68.92, H 5.57, N 11.90; found C 68.55, H 5.83, N 12.28.

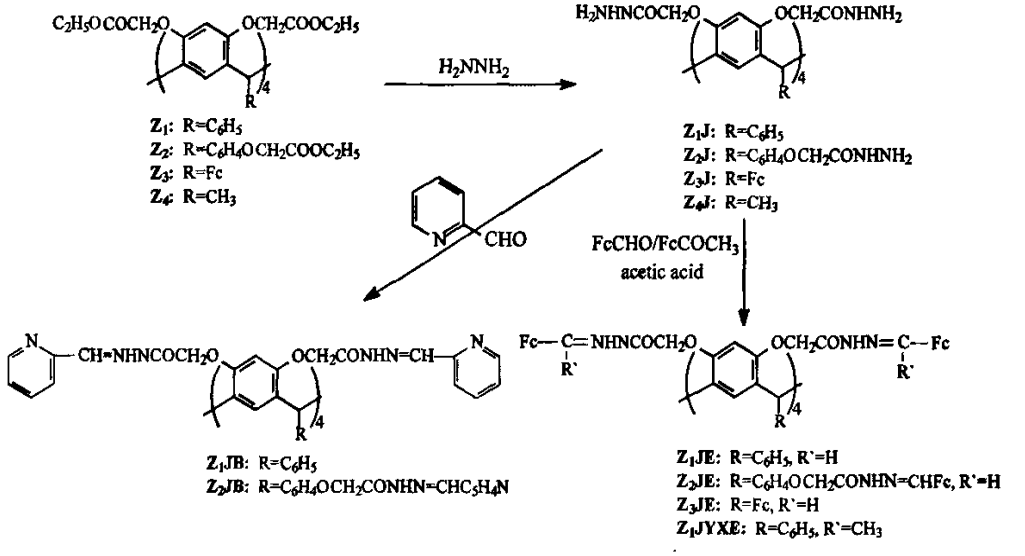
化合物**Z_3JY**. 黄色固体，产率：35.0%, mp: 188-189℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ= 3441(w), 3133(w), 2956(m), 1746(s), 1629(s), 1496(m), 1400 (vs), 1328(s), 1255(m), 1151(m), 1106(m), 962(s), 803(m). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ= 6.82 (s, 8H, ArH), 6.38 (s, 4H, CH), 5.73-5.83(m, 8H, CH), 5.24(s, 16H, OCH_2), 4.01-4.23(m, 36H, Cp), 2.35 (s, 24H, CH_3), 2.05(s, 24H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=13.5, 13.8, 68.1, 68.3, 68.6, 68.7, 68.9, 69.0, 69.1, 69.2, 110.3, 144.0, 151.9, 168.4. Anal. calcd. $C_{124}H_{120}Fe_4N_{16}O_{16}$: C 64.37, H 5.23, N 9.69; found C 64.58, H 5.65, N 9.41.

化合物**Z_4JY**. 白色固体，产率：58.0%，mp:128-129℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3421(w), 2965(w), 1746(vs), 1614(w), 1585(m), 1499(m), 1386(m), 1329(m), 1300(m), 1256(m), 1177(w), 1133(m), 961(s), 807(w). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ= 6.47-6.54(m, 4H, ArH), 5.80-5.87(m, 4H, ArH), 5.28-5.43(m, 8H, CH), 4.81-4.91(m, 16H, OCH_2), 3.70-3.73(m, 4H, CH), 2.34-2.48(m, 24H, CH_3), 2.06-2.12(m, 24H, CH_3), 1.16-1.59(m, 12H, CH_3).

4.2 结果与讨论

4.2.1 关于酰腙衍生物合成的讨论

酰腙衍生物既有酰胺的羰基又有亚胺基，因此酰腙衍生物在配合物合成中常用作配体使用。本文中以三种间苯二酚杯芳烃母体为起始物，合成出一系列含二茂铁基、吡啶基的间苯二酚杯芳烃酰腙衍生物。

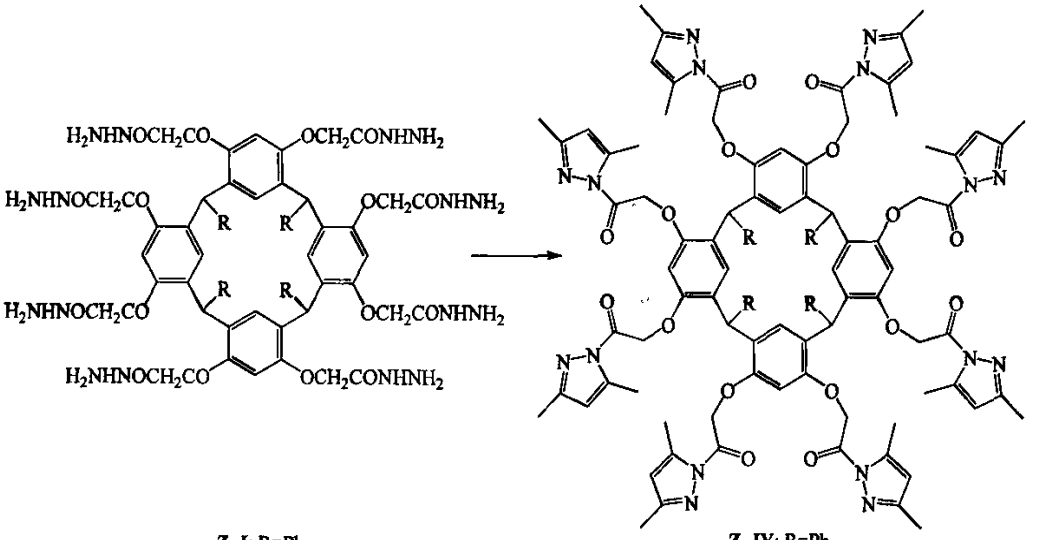


Scheme 1

以第二章中合成得到的间苯二酚杯芳烃醚酯衍生物为原料，与水合肼在乙醇中回流，得到酰肼衍生物。肼虽为连胺结构，但其一旦一端与酯基形成酰胺结构后，另一端就不会再和酯基发生反应了，所以水合肼的用量不必过量太多。得到的这几种酰肼衍生物在一般有机溶剂中溶解性极差，这给结构鉴定和后续反应带来很大困难。它们在冰醋酸中能够很好的溶解。若将醛加入其中，经短时间的搅拌后会析出固体产物，只需抽滤后乙醇洗涤，即可得到较为纯净的产品（**Scheme 1**）。利用这种合成方法，在间苯二酚杯芳烃上缘、下缘和上下缘引入了有电活性的二茂铁单元。

吡唑杂环在配位化学中是一类重要的配体[12-15]。酰肼化合物可以与β-二酮化合物在对甲苯磺酸催化下生成吡唑杂环（**Scheme 2**）。由于酰肼衍生物的溶解性很差，所以上述反应用一般的加热法反应需要比较长的时间（4-5d）。但在微波反应

器中，反应时间可大大缩短（5min），且溶剂只需很少量（5mL左右）。红外光谱中，酰肼的C=O吸收峰在1675cm^{-1}左右；生成吡唑杂环后，C=O吸收峰向高波数移动出现在1745cm^{-1}左右。



Scheme 2

4.2.2 含二茂铁基间苯二酚酰腙衍生物电化学性质的研究

利用间苯二酚酰肼衍生物与二茂铁甲醛在醋酸溶液中能够发生缩合生成酰腙衍生物这一特点，设计合成了在间苯二酚杯芳烃上缘、下缘和上下缘引入了有电活性的二茂铁单元，并对它们进行了循环伏安和脉冲极谱曲线的测定。实验数据列于表 **4-1** 中。

表 **4-1.** 50mV s^{-1} 下 **Z_1JE**、**Z_2JE** 和 **Z_3JE** 的电位数据

Entry / Fc-e→Fc$^+$	E_{pa}[V]	E_{pc}[V]	ΔE_p[V]	$E_{1/2}$[V]
FcH	0.548	0.441	0.107	0.494
Z_1JE	0.655	0.354	0.301	0.505
Z_2JE	0.628	0.382	0.246	0.505
Z_3JE	0.585	0.352/0.324	—	—

Fig.1中展示了**Z_1JE**和**Z_2JE**的循环伏安曲线。在氧化还原过程中只出现一对氧

化还原峰，这表明Z_1JE和Z_2JE中的8或12个二茂铁基所处的化学环境相同。另外，当扫速逐渐增加时，峰电位E_p产生较大位移，这也表明上述两个电化学过程为不可逆过程。

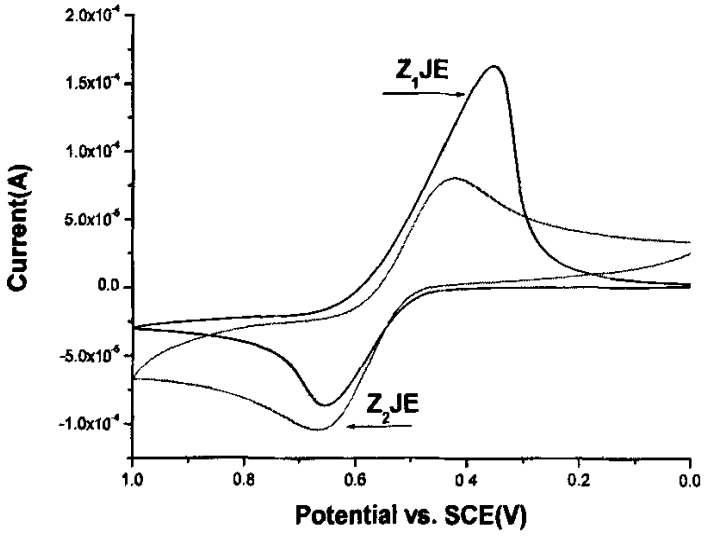
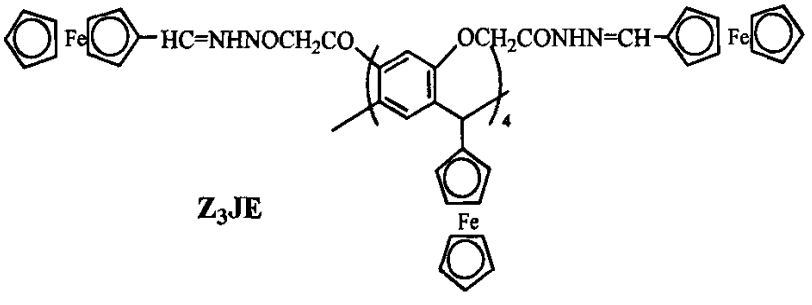


Figure 1. Cyclic voltammetric curves (5×10^{-4}M CH_2Cl_2 solution, 0.1M Bu_4NClO_4(TBAP), 298K; scan rate 50 mV s^{-1}) for the ferrocene units in **Z_1JE** and **Z_2JE.**



Z_3JE

化合物**Z_3JE**的结构如上图，分子中存在两种二茂铁基，一种是处在下缘的桥连二茂铁基；另外就是上缘酰腙二茂铁基。理论上，两种二茂铁基因所处的化学环境的不同，在氧化还原过程中应产生两对氧化还原峰。但实验中，经反复测试（改变电极、改变扫速）均未得到预期的结果。事实是，氧化峰只出现一个（**Fig. 2**），可能原因是由于峰电位非常接近，从而发生了重合，这一推测得到灵敏度更

高的脉冲极谱（DPV）测试结果（**Fig. 3**）的证明。但在0.352V 和 0.324V却出现两个明显的还原峰。由于CH=N基团的吸电子作用，上述几个化合物中二茂铁基氧化峰电位比二茂铁略有增加。

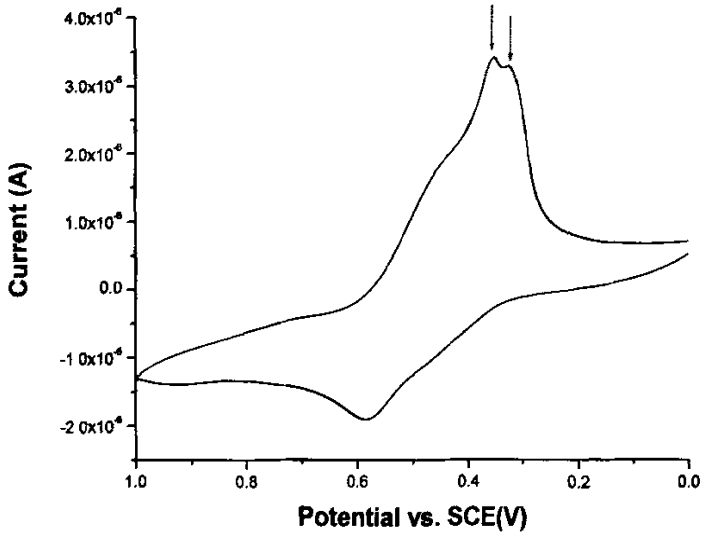


Figure 2. Cyclic voltammetric curves (5×10^{-4}M CH_2Cl_2 solution, 0.1M Bu_4NClO_4(TBAP), 298K; scan rate 50 mV s^{-1}) for the ferrocene units in Z_3**JE.**

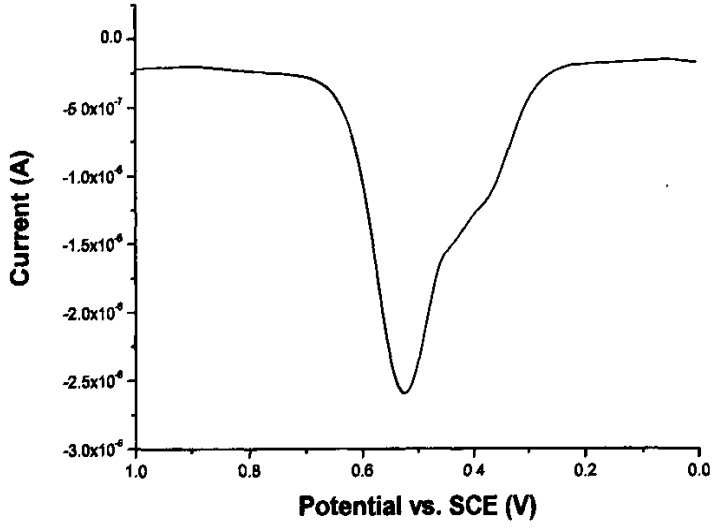


Figure 3. Differential Pulse Voltammetry of Z_3**JE**; pulse amplitude: 50mV: pulse width: 50 ms; amplitude: 50 mV; scan rate: 0.004 V s^{-1}; other conditions as in **Fig. 2.**

1.2 间苯二酚杯芳烃 Schiff 碱和烯胺酮类衍生物的合成

4.1 实验部分

化学试剂

所有溶剂均为分析纯试剂。所有溶剂都是分析纯溶剂。无水乙醇，甲苯，无水乙醚，氯仿，蒸馏水均未经纯化直接使用。1,3 丙二胺，1,6-己二胺，水杨醛，二茂铁-β-二酮（自制）[11], 2-吡啶醛，3-吡啶醛，4-吡啶醛，乙酰丙酮，苯甲酰丙酮。

反应进程用 TLC 跟踪检测。

4.1.1 间苯二酚杯芳烃酰胺衍生物的合成

4.1.1.1 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八(2-氨基-乙基-1-氨甲酰基甲氧基)-2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃（**JDN_1**）的合成

在 100mL 的圆底烧瓶中加入 2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃的酯衍生物 **Z_1**（1.480g, 1.0mmol），己二胺(10mL)，乙醇 20mL，甲苯 20mL，回流 12 h。TLC 检测至酯消失，则反应结束，旋转蒸发蒸去溶剂。后面的处理有两种方案：①将残留物转移入大量水中，加食盐有白色絮状物析出，待沉降后倾去水层换 2-3 次水洗涤，静置一周后抽滤得微灰色胶状物；②向残留物中加入大量甲苯，搅拌洗涤，有油状物析出，倾去甲苯换新鲜甲苯，往复 3-4 次后油状物逐渐固化成灰色固体。产率 40.0%。

4.1.1.2 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八(2-氨基-乙基-1-氨甲酰基甲氧基)-2, 8, 14, 20-四[p-(6-氨基-己基-1-氨甲酰基甲氧基)苯基]杯[4]间苯二酚芳烃（**JDN_2**）的合成

实验步骤同上，产物为灰色固体。产率: 66.0%。

4.1.1.3 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八(2-氨基-乙基-1-氨甲酰基甲氧基)-2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃（**JDN_3**）的合成[2]

实验步骤同上，产物为黄褐色固体。产率: 82.0%, mp:>250℃。

4.1.2 间苯二酚杯芳烃 Schiff 碱衍生物的合成

4.1.2.1 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八[2-吡啶亚胺基-己基-1-氨甲酰基甲氧基]-2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃（**JDN_1B-2**）的合成

在 100mL 的圆底烧瓶中加入 2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃的酰胺衍生物 **JDN_1**（0.408g, 0.2mmol），2-吡啶甲醛（0.171g, 1.6mmol），乙醇 20mL。回流 12h 后，过滤得澄清液体，旋转蒸发去乙醇后，用氯仿/石油醚重结晶 2-3 次，得黄色粉末产品。产率: 54.5%, mp: 158-159℃。 IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3399(s), 3069(s), 2967(m), 1675(vs), 1586(m), 1537(m), 1500(m), 1437(m), 1298(m), 1197(m), 1160(w),

1103(m), 1066(m), 993(w), 931 (w), 776(w), 703(m). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=8.63(s, 8H, CH=N), 8.35(s, 8H, C_5H_4N), 7.96(s, 8H, C_5H_4N), 7.72(s, 8H, C_5H_4N), 7.32(s, 8H, C_5H_4N), 6.56-6.98(m,28H, ArH), 6.45(s, 8H,NH), 5.80(s, 4H, ArCHAr), 4.36(s, 16H, OCH_2), 3.61(s,16H, C=NCH_2), 2.76-3.20(m,16H, NCH_2), 1.17-1.30(m, 96H, CH_2).

4.1.2.2 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八[2-吡啶亚胺基亚胺基-己基-1-氨甲酰基甲氧基]-2, 8, 14, 20-四｛p-[2-吡啶亚胺基亚胺基-己基-1-氨甲酰基甲氧基]苯基｝杯[4]间苯二酚芳烃（**JDN$_2$B-2**）的合成

实验步骤同上，产物为黄色固体。产率: 58.0%, mp: >250℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3396(s), 2931(s), 2957(m), 1667(vs), 1542(w), 1504(m), 1438(w), 1240(w), 1196(w), 1102(m), 1056(m), 747(w). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ= 8.61(s, 12H, CH=N), 8.33(s, 12H, C_5H_4N), 7.96(s, 12H, C_5H_4N), 7.72(s, 12H, C_5H_4N), 7.30(s, 12H, C_5H_4N), 6.53-6.80(m, 24H, ArH), 6.40(s, 12H,NH), 5.76(s, 4H, ArCHAr), 4.35(s, 24H, OCH_2), 3.60(s, 24H, C=NCH_2), 2.88-3.31(m, 24H, NCH_2), 1.25-1.61(m, 96H, CH_2).

4.1.2.3 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八[3-吡啶亚胺基-己基-1-氨甲酰基甲氧基]-2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃（**JDN$_1$B-3**）的合成

实验步骤同上，产物为黄色固体。产率: 45.0%, mp: 178-179℃。 IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3400(s), 3026(s), 2955(m), 1678(vs), 1586(m), 1536(m), 1501(m), 1438(m), 1299(m), 1199(m), 1161(w), 1103(m), 1056(m), 934(w), 849(w), 706(m).^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=8.87(s, 8H, CH=N), 8.62(s, 8H, C_5H_4N), 8.30(s, 8H, C_5H_4N), 8.09(s, 8H, C_5H_4N), 7.36(s, 8H, C_5H_4N), 6.55-6.99(m, 28H, ArH), 6.42(s, 8H, NH), 5.78(s, 4H, ArCHAr), 4.38(s, 16H, OCH_2), 3.57(s, 16H, C=NCH_2), 2.71-3.23(m, 16H, NCH_2), 1.14-1.63(m, 64H, CH_2).

4.1.2.4 4, 6, 10, 12, 16, 18, 22, 24-八[3-吡啶亚胺基亚胺基-己基-1-氨甲酰基甲氧

基]-2, 8, 14, 20-四｛p-[3-吡啶亚胺基亚胺基-己基-1-氨甲酰基甲氧基]苯基｝杯[4]间苯二酚芳烃（**JDN_2B-3**）的合成

实验步骤同上，产物为黄色固体。产率: 48.0%, mp: 164-165℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3396(s), 2931(s), 2857(m), 1667(vs), 1542(m), 1504(m), 1438(m), 1240(m), 1196(m), 1102(m), 1056(m), 747(w). ^1H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=8.84(s, 12H, CH=N), 8.62 (s, 12H, C_5H_4N), 8.28(s, 12H, C_5H_4N), 8.07(s, 12H, C_5H_4N), 7.34(s, 12H, C_5H_4N), 6.60-6.99(m, 24H, ArH), 6.44(s, 12H, NH), 5.73(s, 4H, ArCHAr), 4.34(s, 24H, OCH_2), 3.60(s, 24H, C=NCH_2), 2.82-3.31(m, 24H, NCH_2), 1.25-1.63(m, 96H, CH_2).

4.1.3 间苯二酚杯芳烃烯胺酮衍生物的合成

在 100mL 的圆底烧瓶中加入 2, 8, 14, 20-四苯基杯[4]间苯二酚芳烃的酰胺衍生物 **JDN_1**、**JDN_2**、**JDN_3** 或 **BDN_1**（0.2mmol），乙酰丙酮、二茂铁-β-二酮或苯甲酰丙酮（1.6 or 2.4mmol），乙醇 20mL。回流 12h 后，过滤得澄清液体，旋转蒸发去乙醇后，用氯仿/乙醚重结晶 2-3 次，得粉末固体产品。

化合物**JDN_1YXB**. 黄色粉末，产率: 40.0%, mp: 134-135℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3397(s), 2931(m), 2857(m), 1676(vs), 1607(vs), 1599(vs), 1540(s), 1438(m), 1299(s), 1199(m), 1161(m), 1056(m), 934(w), 738 (m), 704(m). ^1H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ= 10.83(s, 8H, CH), 6.56-7.00(m, 28H, ArH), 6.20(s, 8H, CONH), 5.81(s, 4H, ArCHAr), 4.95(s, 8H, CH), 4.39(s, 16H, OCH_2), 3.19(s ,16H, C=NCH_2), 2.59-2.97(m, 16H, NCH_2), 1.98(s, 24H, CH_3), 1.88(s, 24H, CH_3), 1.14-1.50(m, 64H, CH_2).

化合物**JDN_2YXB**. 黄色粉末，产率: 41.0%, mp: 191-192℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ= 3400(s), 2931(m), 2859(m), 1676(vs), 1606(vs), 1599(s), 1540(s), 1438(m), 1298(s), 1193(m), 1100(m), 1055(m), 737(m). ^1H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=10.85(s, 12H, CH), 6.54-6.64(m, 24H, ArH), 6.16(s, 12H, CONH), 5.82(s, 4H, ArCHAr), 4.95(s, 12H,CH), 4.41(s, 24H, OCH_2), 3.21(s, 24H, C=NCH_2), 2.60-2.87(m, 24H, NCH_2), 1.97(s, 36H, CH_3), 1.92(s, 36H, CH_3), 1.32-1.58(m, 96H, CH_2).

化合物 **JDN_1EB**. 橙红色粉末，产率: 46.0%, mp: 176-178℃。IR (KBr) [cm^{-1}]:

υ=3399(s), 3069(s), 2967(m), 1675(vs), 1586(m), 1537(m), 1500(m), 1437(m), 1298(m), 1197(m), 1160(w), 1103(m), 1066 (m), 993(w), 931(w), 776(w), 703(m). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=10.71(s, 8H, NH), 6.79(m, 28H, ArH), 6.35(s, 8H,CONH), 5.62(s, 4H, ArCHAr), 5.06(s, 8H, CH), 4.47-4.50(m, 16H, OCH_2), 4.21(s, 16H, C_5H_4), 4.14(s, 16H, C_5H_4), 3.95(s, 40H, Cp), 3.52(s, 16H, C=NCH_2), 2.45-3.01(m, 16H, NCH_2), 1.78(s, 24H, CH_3), 0.94-1.33(m, 64H, CH_2).

化合物 **JDN$_2$EB**. 橙红色粉末，产率: 42.0%, mp: 154-156℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3398(s), 2931(m), 2859(m), 1667 (s), 1597(vs), 1538(s), 1443(m), 1297(m), 1104(m), 1056(w), 923(w), 809(w), 723(w). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=10.91(s, 12H, NH), 6.62(m, 24H, ArH), 6.18(s, 12H, CONH), 5.80(s, 4H, ArCHAr), 5.26(s, 12H, CH), 4.68-4.70(m, 24H, OCH_2), 4.33(br, 48H, C_5H_4), 4.14(s, 60H, Cp), 3.20 (s, 24H, C=NCH_2), 2.85-3.01(m, 24H, NCH_2), 1.98(s, 36H, CH_3), 1.22-1.54(m, 96H, CH_2).

化合物**JDN$_1$BJXB**. 黄色粉末，产率: 38.0%, mp: 172-173℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3401(s), 2932(m), 2857(m), 1679 (vs), 1599(vs), 1540(s), 1439(m), 1293(s), 1197(m), 1103(m), 1063(m), 1027(m), 932(w), 738(m), 705(m). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ= 11.44(s, 8H, NH), 7.85(m, 16H, ArH), 7.39(m, 24H, ArH), 6.58-6.98(m, 28H, ArH), 6.35(s, 8H, CONH), 5.83(s, 4H, ArCHAr), 5.64(s, 8H, CH), 4.39(s, 16H, OCH_2), 3.26(s ,16H, C=NCH_2), 2.72-2.96(m, 16H, NCH_2), 2.03(s, 24H, CH_3), 1.13-1.54(m, 64H, CH_2).

化合物**JDN$_2$BJXB**. 黄色粉末，产率: 35.0%, mp: 158-159℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3397(s), 2931(m), 2857(m), 1673 (vs), 1599(vs), 1541(s), 1439(m), 1293(s), 1197(m), 1102(m), 1063(m), 1027(m), 931 (w), 738(m). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=11.42(s, 12H, NH), 7.82 (m, 24H, ArH), 7.37(m, 36H, ArH), 6.73-6.83(m, 24H, ArH), 6.43(s, 12H, CONH), 5.82(s, 4H, ArCHAr), 5.64(s, 12H, CH), 4.39(s, 24H, OCH_2), 3.26(s, 24H, C=NCH_2), 2.85-3.10(m, 24H, NCH_2), 2.02(s, 36H, CH_3), 1.17-1.52(m, 96H, CH_2).

化合物**BDN$_1$BJXB**. 黄色粉末，产率: 45.0%, mp: 230-232℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ= 3400(s), 2935(m), 1680(vs), 1595(vs), 1538(s), 1441(m), 1293(s), 1192(m), 1100(m),

1057(m), 928(w), 748(m), 703(m). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=11.36(s, 8H, NH), 7.85 (m, 16H, ArH), 7.42(m, 24H, ArH), 6.52-6.98(m, 28H, ArH), 6.37(s, 8H, CONH), 5.80(s, 4H, ArCHAr), 5.67(s, 8H,CH), 4.42(s, 16H, OCH_2), 3.13(s,16H, $C=NCH_2$), 2.62-2.84(m, 16H, NCH_2), 2.03(s, 24H, CH_3), 1.25-1.46(m, 16H, CH_2).

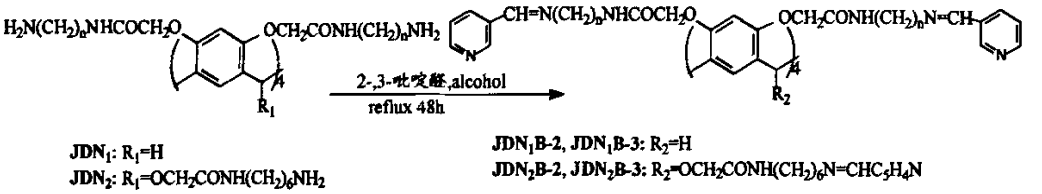
化合物 **JDN_3EB**. 橙红色粉末，产率: 51.0%, mp: 188℃(decomp.)。 IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=3406(w), 3092(w), 2932(w), 1676(m), 1601(vs), 1540(m), 1448(m), 1296(s), 1192(w), 1107(m), 1056(w), 805(w), 487(w). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=10.90(s, 8H, NH), 6.44(m, 8H, ArH), 6.21(s, 8H, CONH), 5.41(s, 4H, ArCHAr), 5.25(s, 8H,CH), 4.55-4.69(m, 16H, OCH_2), 4.33-3.88(m, 108H, C_5H_4 and Cp), 3.21(m, 16H, $C=NCH_2$), 2.50(m, 16H, NCH_2), 1.97(s, 24H, CH_3), 1.39-1.57(m, 64H, CH_2).

4.2 结果与讨论

4.2.1 Schiff 碱和烯胺酮类衍生物合成的讨论

利用间苯二酚杯[4]芳烃醚酯化合物与脂肪族二胺发生酰胺化反应，得到末端为氨基的酰胺衍生物，再与吡啶醛作用合成了一系列具有不同链长的末端连有亚胺基的间苯二酚杯芳烃席夫碱衍生物。由于 N 原子的引入可以增强其络合能力，因此引入含 N 原子的杯芳烃席夫碱衍生物对配位化学研究将有重大意义。

本实验的难点在于控制二胺的一个氨基与酯基反应形成酰胺，而另一个氨基不参加反应。所形成的酰胺每条链的末端都保留有一个游离的氨基（**Scheme 3**），反应产物处理时如何出去过量的未反应二胺，重结晶的溶剂体系可根据产物及原料胺的溶解性选择，一般是用甲苯反复重结晶，因为生成的二胺不溶于甲苯而二胺可溶于甲苯中。经过处理基本上能把残留的胺除尽，避免在下一步的亚胺化反应中引入杂质，降低了产品提纯的难度。

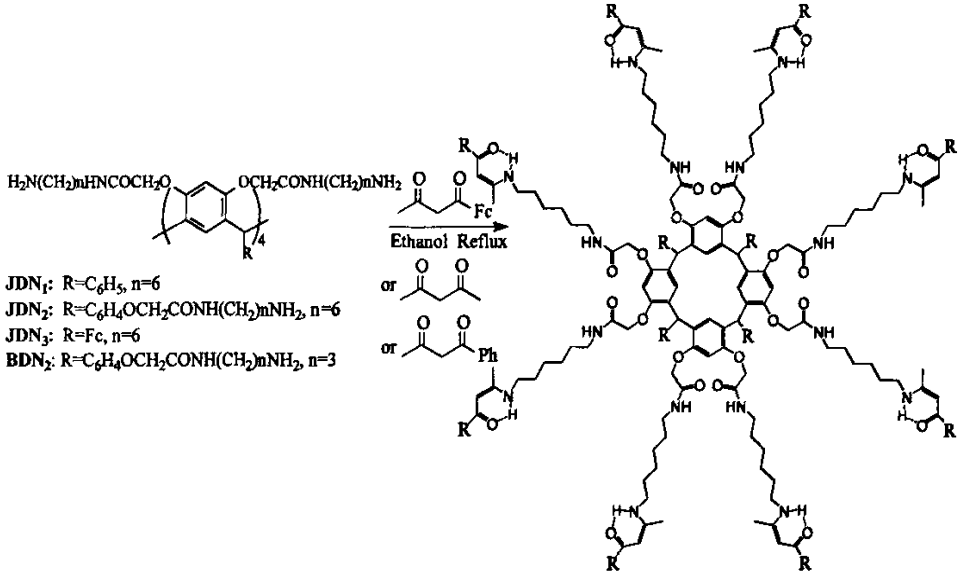


JDN_1: R_1=H
JDN_2: R_1=$OCH_2CONH(CH_2)_6NH_2$

JDN_1B-2, JDN_1B-3: R_2=H
JDN_2B-2, JDN_2B-3: R_2=$OCH_2CONH(CH_2)_6N{=}CHC_5H_4N$

Scheme 3

这些数酰胺产品不溶于常用的有机溶剂使之不能得到很好的核磁数据。但其红外图谱中出现了 1675 cm^{-1} 处明显的酰胺羰基吸收，而原料酯在 1760 cm^{-1} 的酯羰基吸收消失了，表明所有醚酯基团都转变为酰胺基团了。Schiff 碱衍生物的红外光谱中除原有酰胺羰基的强吸收外，在 1633 cm^{-1} 处出现了新的 C=N 强吸收，表明亚胺结构的引入。



JDN_1: R=C_6H_5, n=6
JDN_2: R=$C_6H_4OCH_2CONH(CH_2)nNH_2$, n=6
JDN_3: R=Fc, n=6
BDN_2: R=$C_6H_4OCH_2CONH(CH_2)nNH_2$, n=3

Scheme 4

烯胺酮化合物是通过 β-二酮与伯胺脱水缩合而制得的。反应中，间苯二酚杯芳烃酰胺衍生物在无水乙醇中与三种 β-二酮发生反应生成溶解性较好的烯胺酮衍生物而逐渐溶解，直至全部溶解。为保证所有胺基全部发生反应，β-二酮应适当过

量。生成的烯胺酮衍生物存在着烯醇互变的结构，导致烯胺酮结构中的羰基峰红外吸收出现在 1600cm^{-1} 左右，而原有的酰胺羰基仍在 1680cm^{-1} 左右，两个羰基峰相互区别且同时存在。表明烯胺酮结构确实生成了。

烯胺酮化合物特有的 N-C=C-C=O 结构，因此它是一类具有多位反应性的亲核试试剂，同时也是良好的配体[16]，在配位化学中是一类极具重要性的配体。

4.2.1 含二茂铁基间苯二酚烯胺酮类衍生物电化学性质的研究

利用间苯二酚酰胺衍生物与二茂铁-β-二酮缩合生成烯胺酮类衍生物，设计合成了在间苯二酚杯芳烃上缘、下缘和上下缘引入了有电活性的二茂铁单元，并对它们进行了循环伏安和脉冲极谱曲线的测定。实验数据列于表 **4-2** 中。

表 **4-2.** 50mV s^{-1} 下三种化合物的电位数据

Entry / Fc-e→Fc$^+$	E_{pa}[V]	E_{pc}[V]	ΔE_p[V]	$E_{1/2}$[V]
FcH	0.548	0.441	0.107	0.494
JDN_1EB	0.634	0.492	0.142	0.563
JDN_2EB	0.624	0.467	0.157	0.546
JDN_3EB	0.650	0.447/—	—	—

JDN_1EB 和 **JDN_2EB**的循环伏安曲线示于 **Fig.4**。在氧化还原过程中只出现一对氧化还原峰，这表明**JDN_1EB**和**JDN_2EB**中的8或12个二茂铁基所处的化学环境相同。另外，当扫速逐渐增加时，峰电位E_p产生较大位移，这也表明上述两个电化学过程为不可逆过程。

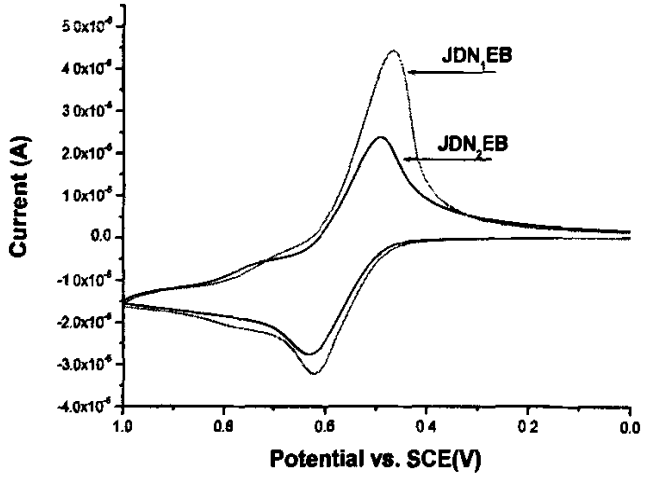


Figure 4. Cyclic voltammetric curves (5×10^{-4}M CH_2Cl_2 solution, 0.1M Bu_4NClO_4(TBAP), 298K; scan rate 50 mV s^{-1}) for the ferrocene units in **JDN_1EB** and **JDN_2EB.**

化合物**JDN_3EB**的结构如**Fig.6**，分子中也存在两种二茂铁基，但实验中，氧化峰只出现一个（**Fig. 5**）。但还原峰在0.352V 位置比较明显而另一个峰却不明显，出现一个峰包。

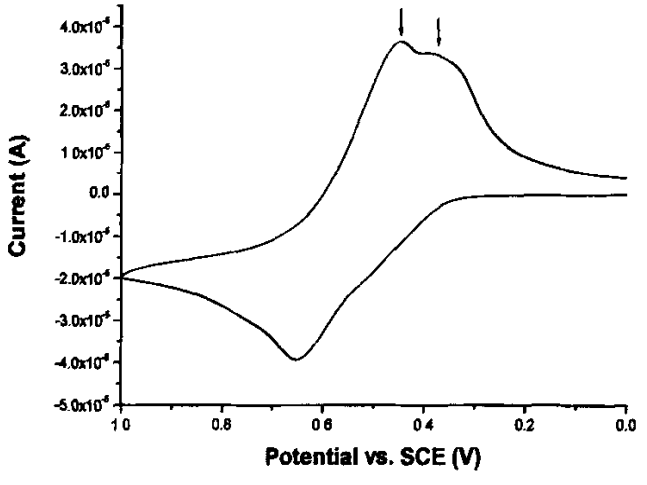


Figure 5. Cyclic voltammetric curves (5×10^{-4}M CH_2Cl_2 solution, 0.1M Bu_4NClO_4(TBAP), 298K; scan rate 50 mV s^{-1}) for the ferrocene units in **JDN_3EB.**

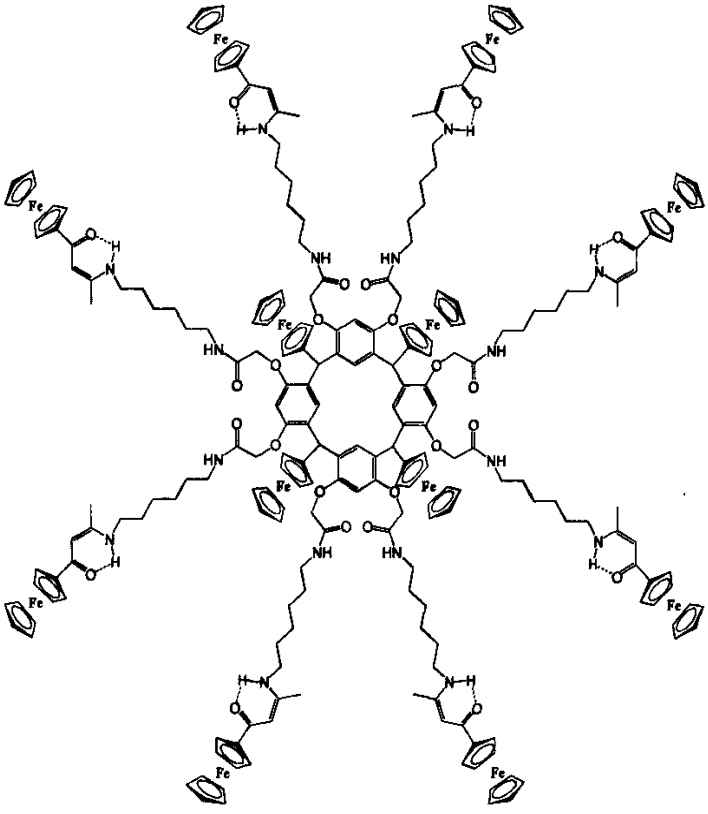


Figure 6. 化合物 **JDN$_3$EB** 的结构图

参考文献

1. Desai, S. B.; Desai, P. B.; Desai, K. R. *Hetercycl commun.* **2001**, *7*, 83.
2. Isse, A. A.; Gennaro, A.; Vianello, E. *Elechtrochimical Acta*, **1997**, *42*, 2065.
3. Bastos, M. B. R.; Moreira, J. C.; Farias, P. A. M. Analytica Chimica. Acta, **2000**, *408*, 83.
4. Ma, H.; Chen, S. H.; Niu, L, et al. *J. of Electrochemical Society*, **2001**, *148*, 208.
5. 赵建章，赵冰，徐蔚青，*高等学校化学学报*，**2001**, *22*, 971
6. 陈德余，张义建，张平，*应用化学*，**2000**, *17*, 607.

7. 叶勇，*湖北大学学报*，**2001**, *23*, 57.

8. 陈德余，张义建，张平等. *应用化学*，**2000**, *17*, 607.

9. 叶勇，胡继明，曾云鹗. *分析化学*，**2001**, 7.

10. 叶勇，胡继明，曾云鹗等. *无机化学学报*，**2000**, *16*, 951.

11. Cain, C. E. *J. Org. Chem.* **1960**, *26*, 1030.

12. Masciocchi, N.; Bruni, S.; Cariati, E. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5897.

13. Cingolani, A.; Galli, S.; Masciocchi, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6144.

14. Miranda, C.; Escartı, F.; Lamarque, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 189.

15. Guerrero, A. M.; Jalon, F.A.; Manzano, B.R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3178.

16. Lappert, M. F. *Chem.Rev.* **2002**, *102*, 3031.

第五章 连苯三酚杯芳烃的合成初探

与醛在酸催化下缩合反应可得到连苯三酚型杯芳烃[1-10]。目前，脂肪链桥连的连苯三酚杯芳烃母体因其溶解性较好而被广泛研究，相比之下芳基桥连的连苯三酚杯芳烃母体因其糟糕的溶解性而倍受冷落，对这类杯芳烃的功能化修饰少有报道。本章中我们以苯甲醛和二茂铁甲醛为原料制得连苯三酚型杯芳烃母体，鉴于母体分子中有多羟基，在有机溶剂中的溶解性能差，通过烃基化反应和酯化反应，合成溶解性能好的酯类衍生物，以便于结构表征和其他方面的研究。有趣的是，通过对所得的两个连苯三酚衍生物晶体结构的研究，表明这两个化合物分子有着完全不同的分子构型。

5.1 实验部分

化学试剂

所有溶剂均为分析纯试剂。间苯二酚，二茂铁甲醛，乙酸酐，无水乙醇，95%乙醇，浓盐酸，氯仿，蒸馏水均未经纯化直接使用，苯甲醛重新经减压蒸馏后使用。

反应进程用 TLC 跟踪检测。

5.1.1 连苯三酚杯芳烃母体的合成

在 250mL 三口烧瓶中，将连苯三酚（10mmol, 1.260g）溶解于 90mL 反应液（$V_{乙醇}$:$V_{水}$=5:1）中，室温搅拌下，将苯甲醛或二茂铁甲醛(10mmol)的乙醇溶液缓慢滴入上述混合液中，后将盐酸 15mL 滴入其中，氮气保护下升温至 70-80℃，反应 6h 后生成黄色或褐色沉淀，冷却抽滤，10%乙醇洗涤得固体产品。

苯基连苯三酚杯芳烃母体 **1a**：橙黄色固体，产率: 63%.

二茂铁基连苯三酚杯芳烃母体 **1b**：黑红色固体，产率: 89%.

5.1.2 连苯三酚杯芳烃衍生物的合成

在50mL圆底烧瓶中，将连苯三酚杯芳烃母体(1.0mmol)，乙酸酐15mL和0.3mL吡啶的混合物加热回流 8h。冷却后加水，抽滤，大量水洗涤滤饼，烘干后氯仿溶解，过柱子或爬大板（氯仿/乙酸乙酯，V/V=1/3）得纯净产物。

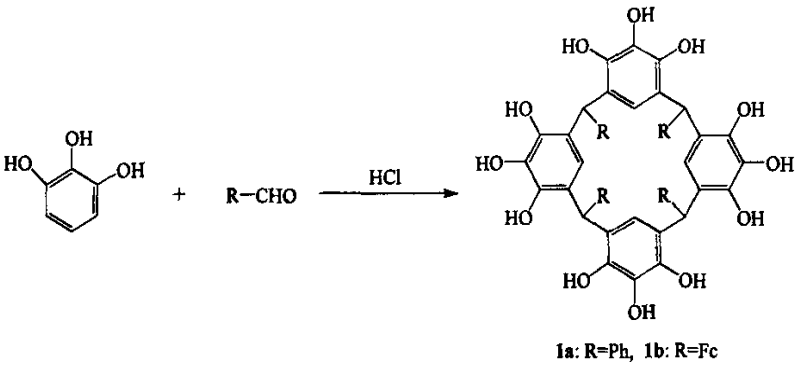
乙酰苯基连苯三酚杯芳烃 **2a**: 白色固体，产率: 47.8%, mp: >250℃。IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=1780(vs), 1428(m), 1372(s), 1203(vs), 1041(s), 900(w), 872(w), 696(m). ^1H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=6.96-7.04(m, 12H, ArH), 6.77-6.83(s, br, 8H, ArH), 6.28(s, 4H, ArH), 5.98(s, 4H, CH), 1.94-2.19(br, 36H, $COCH_3$).

乙酰二茂铁基连苯三酚杯芳烃 **2b**: 黄色固体，产率: 10.5%. mp: >250℃。^1H NMR ($CDCl_3$) [ppm]: δ=6.31(s, 4H, ArH), 5.08(s, 4H, CH), 4.15(br, 36H, C_5H_4 and Cp), 2.16(br, 36H, $COCH_3$). IR (KBr) [cm^{-1}]: υ=1784(COO).

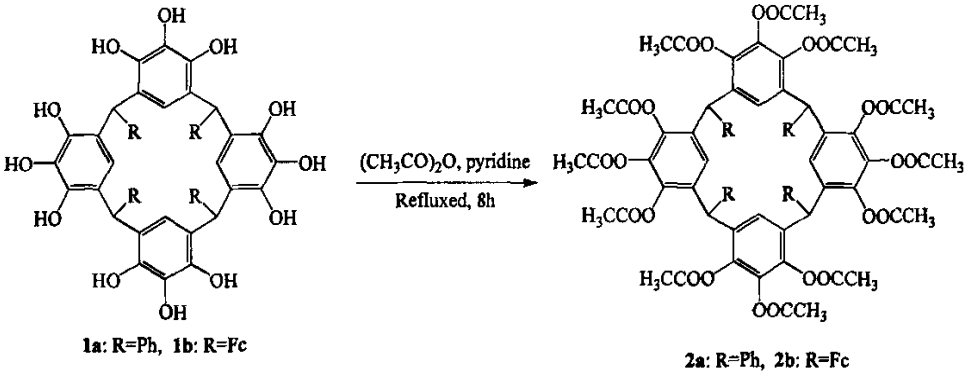
5.2 结果与讨论

连苯三酚和醛在浓盐酸催化下也可以生成环状杯芳烃[11-13]（**Scheme 1**），产率较高（分别为63%和89%）。此类杯芳烃和间苯二酚型杯芳烃合成方法完全相同，且性质类似，但连苯三酚型杯芳烃中酚羟基更多致使其在有机溶剂中溶解性更差，给后续反应带来很大困难。

为确定其结构，将这两种母体和醋酐共热，吡啶为碱催化剂得到乙酰基保护的两种连苯三酚杯芳烃衍生物（**Scheme 2**）。其中 **2a** 产率较高，达45%以上；而 **2b** 产率却只有 10%左右。造成这种结果的原因在于，苯基连苯三酚杯芳烃母体比较稳定且在有机相中有相对二茂铁基连苯三酚杯芳烃较好的溶解性；另外，**2a** 的提纯比较简单，基本上用乙醇重结晶即可，而要得到纯净的 **2b** 产品必须要过柱子，其间产品有一定量损失。

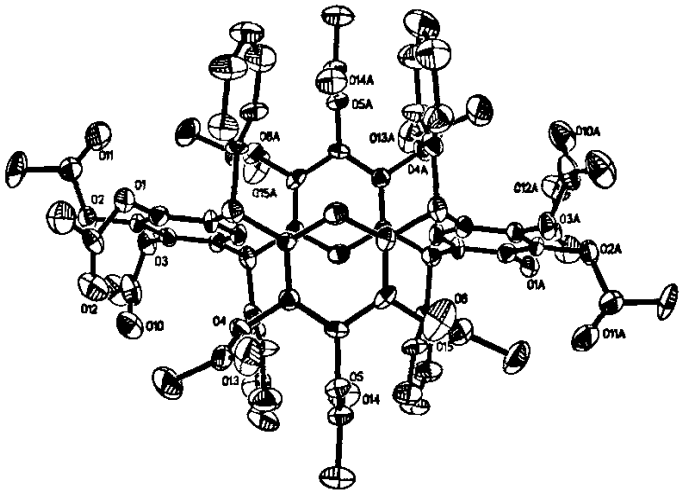


Scheme 1

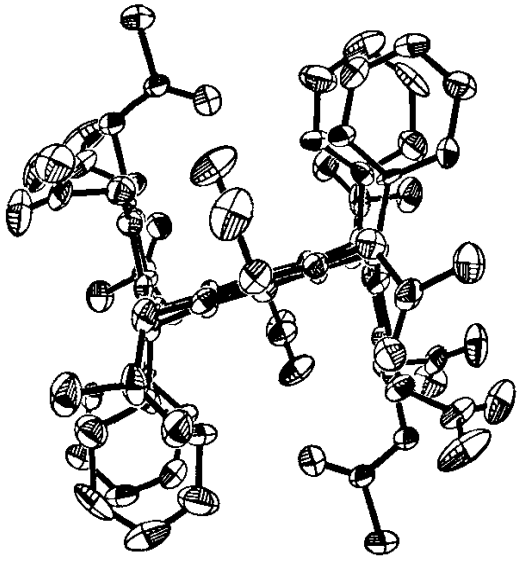


Scheme 2

在红外谱图中，乙酰酯羰基 C=O 吸收峰在 1780cm^{-1} 出现强的吸收峰且酚羟基在 3200-3500cm^{-1} 范围吸收峰消失，这些都说明杯芳烃母体上所有酚羟基都已转化为酯基了。



1



2

Figure 1. Crystal structure of **2a(1)** and side view (**2**). Hydrogen atoms are omitted. Displacement ellipsoids are drawn at the 25% probability level.

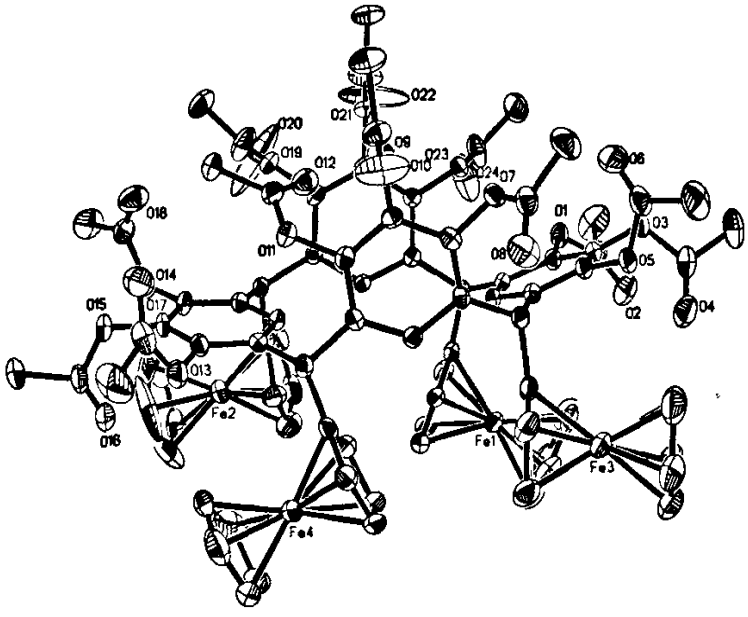


Figure 2. Crystal structure of **2b**. Hydrogen atoms are omitted. Displacement ellipsoids are drawn at the 25% probability level.

从乙醇和氯仿的混合溶剂中得到了化合物**2a**和**2b**的晶体，经过X-ray测试证明它们的结构和预期的完全一致。晶体结构图分别示于**Fig. 1**和**Fig. 2**，有关数据列于表5-1中。

从**2a**和**2b**的晶体结构可以看出，它们有着完全不同的分子构型。**2a** 是 *rctt* (*cis-trans-trans*) 构型，四个连苯三酚环被分成两组，一组处于水平，另一组几乎处于垂直位置，且处在垂直位置的两个连苯三酚环的伸展方向完全相反。**2e** 是 *rccc* (all *cis*) 构型，四个二茂铁基在同一方向顺序排列，其结构和第二章中$\mathbf{Z_3}$的结构相似[14]。这两种完全不同的分子构型恰好代表了连苯三酚杯芳烃最经常出现的两种构型。

表5-1. Crystal data and structure refinement details of **2a** and **2b**

	2a	**2b**
Empirical formula	$C_{76}H_{64}O_2$	$C_{92}H_{80}O_{24}Fe_4 \cdot 2CHCl_3 \cdot 3H_2O$
Formula weight	1361.27	2085.82
Crystal size (mm)	0.30×0.20×0.20	0.40×0.32×0.20
Color	colorless	yellow
Crystal system	monoclinic	monoclinic
a (Å)	15.7736(6)	17.3780(12)
b (Å)	13.5498(5)	4.6126(10)
c (Å)	18.0397(7)	38.267(3)
α (°)	90	90
β (°)	92.378(3)	99.4140(10)
γ (°)	90	90
Volume(Å^3)	3852.3(3)	9586.5(12)
Z	2	4
Calculated density (g·cm^{-3})	1.174	1.441
F(000)	1695	4272
space group	P2(1)/n	P2(1)/n
Temperature(K)	298(2)	273(2)
Reflections collected / unique	5307/2864	48941 / 16858
R(int)	0.0472	0.0565
Data / restraints / parameters	2864/0/458	16858 / 9 / 1192
θ range (°)	1.98 to 24.97	2.02 to 25.00
Absorption coefficient (mm^{-1})	0.131	0.836
Goodness-of-fit on F^2	1.147	1.063
R [I>2σ (I)]	0.1821	0.1417
wR2	0.3193	0.2487
Extinction coefficient	0.017(4)	—
Largest diff. peak and hole(e·Å^{-3})	1.301 and -0.302	0.927 and -1.013

化合物**2b**分子中有四个二茂铁基，这使得它具有很高的电化学活性，它的循环伏安图示于**Fig. 3**。图中只出现一对氧化还原峰，半波电位$E_{1/2}$值为0.520V，这表明**2b**分子中四个二茂铁基是电化学等价的；此外，**2b**的半波电位$E_{1/2}$ 值与二茂铁的电位值(E_{pa} = 0.548V, E_{pc} = 0.441V, $E_{1/2}$ = 0.494V)接近，这说明杯芳烃环上的苯环单元有弱的给电子效应。

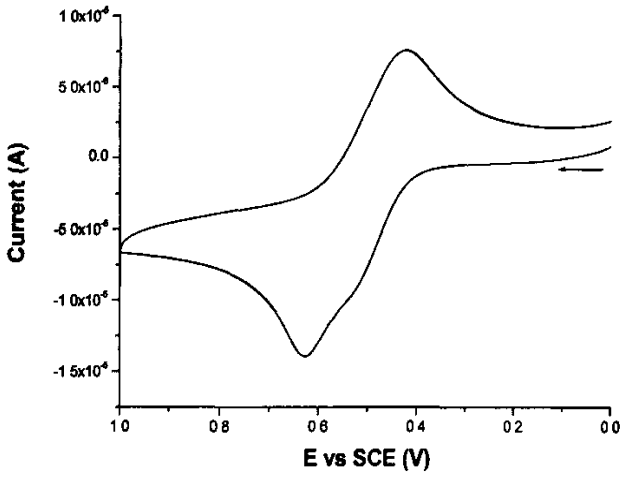


Figure 3. Cyclic voltammetric curves (5×10^{-4}M CH_2Cl_2 solution, 0.1M Bu_4NClO_4(TBAP), 298K; scan rate 50 mV s^{-1}) for **2b**. Scan range: 0-1.0V.

参考文献

1. Gerkensmeiser, T.; Agena, C.; Iwanek, W.; Frolich, K.; Kotila, S.; Näther, C.; Mattay, J. *Z. Naturforrsch.* Teil B, **2001**, *56*, 1063.
2. Tanaka, Y.; Miyachi, M.; Kobuke, Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 504.
3. Högberg, A. G. S. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4498.
4. Van Velzen, E. U.; Engbersen, J. F.; Reihoudt, D. N. *Synthesis* **1995**, 987.
5. Kobayashi, K.; Asakawa, Y.; Kato, Y.; Yasushi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10307.
6. Kobayashi, K.; Asakawa, Y.; Aoyama, Y. *Supramol. Chem.* **1993**, **1988**, *116*, 634.
7. Weinelt, F.; Schneider, H. J. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5527.
8. Tunstad, L. M.; Tucker, J. A.; Dalcanale, E.; Weiser, J.; Bryant, J. A.; Sherman, J. C.; Helgeson, R. C.; Knobler, C. B.; Cram, D. J. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1305.
9. Cometti, G.; Dalcanale, E.; Du, vosel A.; Levelutb, A. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 163.

10. Gerkensmeier, T.; Iwanek, W.; Agena, C.; Kotila, R. S.; Näther, C.; Mattay, J. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2257.

11. Högberg, A. G. S. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4498-4500.

12. Högberg, A. G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6046-6050.

13. Gerkensmeier, T.; Iwanek, W.; Agena, C.; Kotila, R. S.; Näther, C.; Mattay, J. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2257-2262.

14. Han, J.; Cai, Y. H.; Liu, L.; Yan, C. G.; Li，Q. *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 2275-2282.

论文发表情况

1. Syntheses, Crystal Structures and Electrochemical Properties of Multi-Ferrocenyl Resorcinarenes, **Jun Han**, Ya Hua Cai, Li Liu, Chao Guo Yan*, Qi Li, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 2275-2282.
2. Synthesis, Configuration and Crystal Structure of Acetylated Aryl Pyrogallol[4]arene, **Jun Han**, Xiaokai Song, Li Liu, Chao Guo Yan*, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **2007** (DIO: 10.1007/S10847-007-9323-2).
3. Synthesis of Calix[4]resorcinarene Core Dendrimers with Peripheral Salicylideneimine Functional Group, **Jun Han**, Yun Ge, Chao-guo Yan*, *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, 22(4), 537-542.
4. 杯芳烃衍生物对阴离子识别作用的研究进展，韩军，颜朝国*，*化学进展*，**2006**, *18(12)*, 1668-1676.
5. 金属轮——一类结构新颖的超分子化合物，蔡亚华，韩军，石尧成，颜朝国*，*化学通报*, **2006**, 69.
6. 新一代超分子砌块间苯二酚杯芳烃的研究进展，吴萍，韩军，戈云，颜朝国*，*有机化学*, **2006**, 26(4), 431-441.
7. Synthesis, Crystal Structure and Configuration of Tetraaryl Resorcinarene Amide Derivatives, **Jun Han**, Chao-Guo Yan*, *Submitted to Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry.*

致 谢

本论文是在导师颜朝国教授悉心指导下完成的。我衷心感谢导师颜朝国教授三年来在学业上给予的谆谆教导和生活上无微不至的关怀，我所取得的进步都凝聚着颜老师辛勤的汗水。颜老师深厚的理论基础，新颖的科研构想，严谨的科学态度和乐观的生活态度，使我受益匪浅，终生难忘。在此我向导师颜朝国教授表示最诚挚的谢意。

感谢刁国旺、刘天晴、管盘铭和郭霞等老师给予我学习上的指导；感谢张奉民老师，吴昊老师在化合物测试上给予的帮助；

感谢刘文龙老师及其学生芦耀在晶体知识方面对我的辅导，感谢北京师范大学李奇教授在晶体结构解析方面给予的帮助，感谢上海大学邵敏老师和校测试中心袁莉民老师在晶体测试方面给予的帮助。

感谢有机组景崎壁，石尧成，韩莹，刘永红，孙晶，袁宇老师在我硕士期间给予我的无私帮助。

感谢所有有机组的同学和宿舍的室友，特别是已毕业和在读的N612和S605实验室的师兄妹们，和他们结下的深厚友谊这将是我人生经历中的宝贵财富。

最后特别感谢我的家人，在家境拮据的情况下自始至终地支持和理解我，帮助我顺利地完成硕士学业。

谨以此文献给所有关心过、帮助过我的人！

本文作者：韩军

二零零七年五月