双官能团柱[5]芳烃的合成

苏戈 吴斗峰 李巧伟 侯军利*

(复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 以柱[5]芳烃为原料,发展了一种由氨基与酯基以及氨基和羧基双官能团衍生化柱[5]芳烃的合成方法,并通过¹H NMR以及X射线单晶衍射实验对柱[5]芳烃中官能团的构象进行了研究.在这类柱[5]芳烃中,分子内氢键可以诱导骨架上的侧链发生内翻,使得侧链上的氨基位于柱[5]芳烃孔穴内,并且通过调节烷基链的长度可以控制氨基的位置.

关键词 柱[5]芳烃;双官能团化;合成;构象分析

Synthesis of the Bi-functionalized Pillar[5]arene

Su, Ge Wu, Doufeng Li, Qiaowei Hou, Junli*

(* Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The method for the synthesis of bi-functionalized pillar[5]arenes with amino and ester groups or amino and carboxylic group has been developed. The conformation of the functional group of the pillar[5]arene was investigated by using ¹H NMR and X-Ray experiments. The intramolecular hydrogen bonding induces the side-chain of the pillar[5]arene to introvert. And thus, the amino group points to the inside cavity of the pillar[5]arene backbone. The position of the amino group is adjustable by using alkyl chains with different length.

Keywords pillar[5]arene; bi-functionalize; synthesis; conformation analysis

作为一类新型的大环化合物,柱[5]芳烃在其合成之初就受到了超分子化学家的重视^[1].由于柱[5]芳烃具有规则的柱状空腔结构,并展现出了优良的分子识别性质,被认为是继冠醚、环糊精、杯芳烃、葫芦脲之后新一代大环主体化合物^[2].另外,由于柱[5]芳烃还具有广泛的可修饰性^[3],也为其在超分子聚合物^[4]、分子器件^[5]、纳米通道^[6]、生物医药^[7]、功能材料^[8]等领域的应用提供了可能.目前,柱[5]芳烃的修饰方法主要有全修饰^[9]、半修饰^[10]和单修饰^[11].基于这些方法,已经分别发展出了带10个和5个相同官能团及单个官能团的柱[5]芳烃^[12].但是,在柱[5]芳烃骨架上引入多种官能团还存在较大的困难.在本工作中,我们发展了一种构筑双官能团柱[5]芳烃的方法,合成了由氨基与酯基以及氨基和羧基双官能团衍生化的柱[5]芳烃,并对这类柱[5]芳烃的官能团进行了构象分析.

1 结果与讨论

1.1 双官能团柱[5]芳烃的合成

我们以柱[5]芳烃 **1** 为原料^[1],参照文献[13, 14]方法,经(NH₄)₂Ce(NO₃)₆氧化合成了苯醌并柱[5]芳烃 **2**,再经NaBH₄还原,可以得到双羟基衍生化的柱[5]芳烃 **3**.该化合物再与溴乙酸乙酯反应可以58%的产率得到双酯基衍生化的化合物 **4**.化合物 **4**再与1.0 equiv.的NaOH反应可以28%的产率得到单水解产物 **5**.单羧基衍生化的化合物 **5**转变成酰氯后,可以与单Boc保护的丙二胺反应生成化合物 **6**.化合物 **6**经三氟乙酸(TFA)脱除Boc保护基后可以得到由氨基和酯基衍生化的柱[5]芳烃 **7** (Scheme 1).

1.2 双官能团柱[5]芳烃构象研究

在合成得到双官能团柱[5]芳烃 **7a~7c**后,利用¹H

* E-mail: houjl@fudan.edu.cn

Received April 19, 2016; revised May 13, 2016; published online May 19, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21422202, 21572035).

国家自然科学基金(Nos. 21422202, 21572035)资助项目.

图式 1 化合物 7a~7c 和 8 的合成方法

Scheme 1 Synthetic method for compounds 7a~7c and 8

NMR 实验对柱[5]芳烃中氨基的构象进行了研究. 发现化合物 7a~7c 中与氨基相连烷基侧链上的质子信号均向高场发生了不同程度的移动(图 1), 说明这些侧链发生了内翻, 使得侧链上的质子位于柱[5]芳烃孔穴内. 由于柱[5]芳烃骨架上苯环的屏蔽作用, 这些质子的化学位移均向高场移动, 与苯环距离越近, 质子化学位移越大. 在前期研究工作中我们发现, 酰胺 N—H 可以与柱[5]芳烃骨架上的氧原子形成分子内的氢键, 从而诱导侧链发生内翻, 形成自包结的结构^[15]. 在化合物 7a~7c 中, 同样含有可以形成分子内氢键的结构单元, 导致这

类化合物中的侧链发生内翻, 使得这类化合物中的氨基位于柱[5]芳烃孔穴内. 在 CDCl₃ 中, 化合物 7a~7c 上与氨基相连亚甲基质子 H^a 的化学位移分别是 δ -0.85, -2.39 和 -2.23, 说明化合物 7b 中 H^a 最靠近柱[5]芳烃的骨架. C—N 键与 C—C 键具有相似的键长, 可以认为化合物 7a 中的氨基处于柱[5]芳烃孔穴的中心. 化合物 7a~7c 上氨基在孔穴中所处的位置不同说明, 通过控制侧链的长度可以调控氨基在孔穴中的位置. 另外, 化合物 7a 侧链上与酰胺 NH 相连亚甲基上的质子 H^c 为一个宽峰(图 1a), 说明该侧链构象变化处于 NMR 仪器的

时间分辨范围之外, 而化合物 **7b** 和 **7c** 中同样位置亚甲基上的质子 H^d 和 H^e 发生了明显的裂分(图 1b 和 1c), 说明这两个化合物中侧链的构象稳定, 从而引起亚甲基上的两个质子构象不同。

图 1 化合物 **7a** (a), **7b** (b), **7c** (c) 和 **8** (d) 的部分核磁共振氢谱 (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K, $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Figure 1 Partial ^1H NMR spectra (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K, $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) of **7a** (a), **7b** (b), **7c** (c) and **8** (d)

为了进一步合成双官能团的柱[5]芳烃, 我们对化合物 **7a** 进行了水解并得了由氨基和羧基双官能团衍生化的柱[5]芳烃 **8** (Scheme 1). 通过 ^1H NMR 实验发现, 该化合物中与氨基相连烷基侧链上的质子信号也向高场发生了移动(图 1d), 说明该侧链也发生了内翻, 使得氨基位于柱[5]芳烃孔穴内. 与化合物 **7a** 相比, 化合物 **8** 中 H^b 和 H^c 的信号明显向高场发生了移动, 并且发生了明显的裂分, 这主要是由于在溶液相中, 化合物 **8** 中的氨基与羧基形成内盐, 从而产生静电吸引作用, 使得烷基侧链更伸向孔穴的内部, 并且烷基在孔穴中的构象更加稳定. 通过缓慢挥发的方法, 在 CH_2Cl_2 溶液中得到了化合物 **8** 的单晶(图 2). 通过 X 射线晶体结构分析发现, 在分子内氢键作用的诱导下, 烷基侧链发生内翻, 使得氨基位于柱[5]芳烃孔穴内. 并且由于铵离子与羧基负离子的静电相互作用, 另一侧链 CH_2COO^- 也发生了内翻, 使得羧基负离子位于孔穴的上方。

2 结论

以柱[5]芳烃为原料, 通过简单的反应合成了一系列由氨基与酯基以及氨基和羧基双官能团衍生化的柱[5]芳烃, 并通过 ^1H NMR 以及 X 射线单晶衍射实验对柱[5]芳烃中的官能团进行了研究. 在这类柱[5]芳烃中,

图 2 化合物 **8** 的单晶结构

Figure 2 Single crystal structure of compound **8**

在分子内氢键作用的诱导下, 骨架上的侧链发生内翻, 使得侧链上的氨基位于柱[5]芳烃孔穴内, 并且通过调节烷基链的长度可以控制氨基的位置. 这类双官能团衍生化的柱[5]芳烃为进一步构筑可进行多位点识别的主体分子以及分子机器提供了很好的模块。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR 及 ^{13}C NMR 使用 Varian Mercury plus 400 型核磁共振仪测定(298 K), 化学位移以氘代试剂残余峰为参考; HR-MS 用 Bruker Micro TOF II 型质谱仪测定。

3.2 实验方法

3.2.1 化合物 **2** 的合成

化合物 **2** 参考文献[13]方法合成, 并做了改进. 向化合物 **1** (3.00 g, 4.00 mmol) 的 CH_2Cl_2 (300 mL) 溶液中加入 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (4.38 g, 8.00 mmol) 和 H_2O (3 mL), 室温搅拌 7 min, 再加入 H_2O 将固体溶解并分出有机相. 有机相分别用饱和食盐水洗涤、无水硫酸钠干燥. 过滤得到的溶液减压浓缩至干得到固体, 接着将该固体悬浮在乙酸乙酯中, 搅拌并过滤以除去未反应的化合物 **1**. 粗产物经柱层析 [V (正己烷) : V (乙酸乙酯) = 30 : 1] 分离纯化, 得 0.92 g 红色固体 **2**, 产率 31%. ^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 6.84 (s, 2H), 6.81 (s, 2H), 6.80 (s, 2H), 6.67 (s, 4H), 3.79 (s, 6H), 3.74 (s, 6H), 3.72 (d, $J=4$ Hz, 4H), 3.63 (s, 6H), 3.59 (s, 4H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 188.6, 151.0, 150.7, 150.6, 146.4, 133.3, 129.2, 128.2, 127.8, 123.4, 114.1, 113.7, 113.6, 55.9, 55.8, 55.6, 55.3, 29.3, 27.9.

3.2.2 化合物 **3** 和 **4** 的合成

化合物 **3** 和 **4** 按照文献[14]方法合成。

3: ^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 6.91 (s, 2H), 6.85 (s, 2H), 6.82 (s, 2H), 6.61 (s, 2H), 6.59 (s, 2H), 3.84 (s,

6H), 3.77 (s, 12H), 3.74 (s, 6H), 3.69 (s, 10H).

4: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.85 (s, 4H), 6.83 (s, 2H), 6.78 (s, 2H), 6.71 (s, 2H), 4.55 (s, 4H), 3.75 (s, 16H), 3.73 (s, 6H), 3.70 (s, 6H), 3.68 (s, 6H), 3.13 (q, $J=8$ Hz, 4H), -0.26 (t, $J=8$ Hz, 6H).

3.2.3 化合物 5 的合成

向化合物 4 (1.04 g, 1.15 mmol) 的四氢呋喃(THF)溶液(20 mL)中逐滴滴加溶有 NaOH (0.46 mg, 1.15 mmol) 的混合溶液(20 mL THF, 2 mL H_2O , 2 mL EtOH), 40 $^\circ\text{C}$ 油浴下搅拌, 调节流速, 控制滴加时间为 1 h. 减压蒸馏除去 THF, 乙酸乙酯溶解粗产物, 分别用稀盐酸、饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥. 粗产物经柱层析 [$V(\text{CH}_2\text{Cl}_2): V(\text{CH}_3\text{OH})=10:1$] 分离出纯化, 得 0.28 g 白色固体, 产率 30%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.89 (s, 1H), 6.86 (s, 1H), 6.84 (s, 1H), 6.82 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 6.77 (s, 2H), 6.74 (s, 1H), 6.61 (s, 1H), 6.59 (s, 1H), 4.59 (s, 2H), 4.53 (s, 2H), 3.81~3.63 (m, 34H), 2.45 (q, $J=5.2$ Hz, 2H), -1.08 (t, $J=8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 173.2, 168.9, 151.0, 150.9, 150.6, 150.4, 150.1, 149.9, 149.8, 147.8, 129.5, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 127.8, 126.8, 115.7, 114.9, 114.2, 113.9, 113.3, 112.9, 66.3, 64.9, 60.6, 55.9, 55.8, 55.7, 55.6, 55.3, 31.1, 29.9, 29.0, 28.9, 27.8, 11.1; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{53}\text{O}_{14}$ [$\text{M}-\text{H}$] $^-$ 865.3435, found 865.3411.

3.2.4 化合物 6 的合成

向溶有化合物 5 (200 mg, 0.23 mmol) 的无水 THF (6 mL) 中加入 0.4 mL 的草酰氯, 反应 3 h 后, 浓缩至干, 真空干燥 2 h, 5 mL THF 溶解, 依次加入 66 μL 无水三乙胺和溶有相应烷基胺的 THF 溶液(0.46 mmol, 5 mL 无水 THF), 室温反应过夜, 浓缩至干, CH_2Cl_2 溶解, 分别用稀盐酸、饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥. 粗产品经柱层析 [$V(\text{CH}_2\text{Cl}_2): V(\text{CH}_3\text{OH})=20:1$] 得白色固体.

6a: 160 mg, 产率 68%, ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.97~6.77 (m, 10H), 4.68~4.30 (br, 6H), 3.86~3.71 (m, 34H), 3.01 (br, 1H), 1.60 (s, 3H), 1.39 (s, 9H), 0.30 (br, 1H), 0.02 (br, 1H), -0.11 (br, 1H), -2.05 (br, 1H), -2.17 (br, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 169.4, 166.7, 153.8, 151.3, 150.5, 150.4, 150.3, 150.2, 150.0, 149.8, 149.3, 148.7, 148.4, 130.9, 129.6, 128.5, 128.4, 128.1, 128.0, 126.2, 125.3, 115.6, 113.9, 113.2, 113.0, 112.9, 112.6, 66.4, 60.8, 55.9, 55.5, 55.3, 55.2, 55.0, 36.5, 35.7, 31.5, 29.4, 28.7, 28.4, 27.2, 24.9, 14.1; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{57}\text{H}_{71}\text{N}_2\text{O}_{15}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 1023.4854, found 1023.4849.

6b: 167 mg, 产率 70%, ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz)

δ : 7.02~6.78 (m, 10H), 4.79~4.53 (m, 4H), 4.33~4.29 (m, 2H), 3.92~3.73 (m, 34H), 3.43 (br, 1H), 2.32 (br, 1H), 1.45 (s, 9H), 1.35 (t, $J=6$ Hz, 3H), 1.18~1.13 (br, 1H), 0.92 (br, 1H), 0.81 (br, 1H), -1.87 (br, 1H), -2.00 (br, 1H), -2.33 (br, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 169.1, 166.8, 154.6, 151.0, 150.3, 150.2, 150.0, 148.6, 148.1, 130.7, 129.6, 128.8, 128.5, 128.3, 128.0, 127.8, 127.7, 126.7, 114.6, 114.4, 113.1, 113.0, 112.8, 112.7, 112.6, 66.1, 61.1, 55.9, 55.7, 55.5, 55.4, 55.3, 40.2, 37.3, 30.7, 29.3, 28.7, 28.4, 27.9, 23.3, 22.2, 14.2; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{73}\text{N}_2\text{O}_{15}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 1037.5011, found 1037.5005.

6c: 160 mg, 产率 66%, ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.19~6.76 (m, 10H), 5.60 (br, 1H), 4.82~4.78 (m, 1H), 4.61 (s, 2H), 4.55~4.51 (m, 1H), 4.38~4.21 (m, 2H), 3.89~3.68 (m, 34H), 3.05 (br, 1H), 2.07 (br, 1H), 1.43 (s, 9H), 1.35 (t, $J=8$ Hz, 3H), 1.06 (br, 1H), 0.91 (br, 1H), -0.30 (br, 1H), -0.48 (br, 1H), -2.15 (br, 1H), -2.31 (br, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 169.2, 167.7, 154.6, 150.8, 150.2, 150.1, 149.7, 149.0, 146.9, 129.1, 128.5, 128.3, 128.1, 128.0, 127.6, 127.3, 113.8, 113.7, 113.3, 113.0, 112.8, 112.7, 112.2, 111.6, 65.7, 65.1, 60.8, 55.8, 55.7, 55.6, 55.4, 55.3, 55.0, 54.9, 40.3, 37.5, 29.5, 29.1, 29.0, 28.9, 28.3, 27.3, 24.9, 20.3, 14.2; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{59}\text{H}_{75}\text{N}_2\text{O}_{15}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 1051.5167, found 1051.5162.

3.2.5 化合物 7 的制备

向化合物 6 (0.16 mmol) 的 CH_2Cl_2 (3 mL) 溶液中加入三氟乙酸(1 mL), 室温搅拌 10 h 后, 加 CH_2Cl_2 稀释反应液, 分别用饱和碳酸氢钠溶液、饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 浓缩至干得淡黄色固体.

7a: 132 mg, 产率 90%, ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.05~6.75 (m, 10H), 5.36 (s, 2H), 4.66 (s, 2H), 4.56 (s, 2H), 4.24 (d, $J=10$ Hz, 2H), 3.81~3.72 (m, 34H), 2.58 (br, 1H), 1.27 (t, $J=5$ Hz, 3H), 1.39 (s, 9H), -0.85 (s, 2H), -1.03 (br, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 169.3, 167.1, 151.2, 150.4, 150.2, 150.0, 149.5, 148.8, 147.9, 130.0, 129.5, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 127.0, 126.7, 115.3, 113.8, 113.6, 113.5, 113.3, 113.1, 112.8, 112.7, 112.3, 66.1, 65.9, 61.1, 55.9, 55.7, 55.6, 55.5, 55.4, 36.2, 35.2, 30.6, 29.0, 28.9, 28.3, 28.1, 14.0; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{63}\text{N}_2\text{O}_{13}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 923.4330, found 923.4325.

7b: 138 mg, 产率 92%, ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.97~6.80 (m, 10H), 4.80 (s, 2H), 4.55 (d, $J=16$ Hz,

2H), 4.28 (s, 2H), 3.97~3.74 (m, 34H), 2.27 (br, 1H), 1.59 (br, 1H), 1.33 (t, $J=6$ Hz, 3H), 0.48~0.40 (br, 2H), -1.72 (br, 1H), -1.95 (br, 1H), -2.39 (br, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 169.0, 167.1, 150.8, 150.4, 150.2, 150.0, 149.9, 148.5, 148.1, 130.4, 129.6, 128.6, 128.1, 128.0, 126.7, 126.6, 114.7, 113.6, 113.2, 113.0, 112.9, 112.7, 112.6, 65.9, 61.4, 55.5, 55.4, 55.1, 41.0, 40.8, 37.8, 30.6, 29.7, 28.5, 27.7, 22.1, 14.1; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{53}\text{H}_{65}\text{N}_2\text{O}_{13}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 937.4487, found 937.4542.

7c: 134 mg, 产率 88%, ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.08~6.72 (m, 10H), 5.64 (br, 2H), 4.65~4.59 (m, 4H), 4.31 (br, 2H), 3.83~3.70 (m, 34H), 3.11 (br, 1H), 1.87 (br, 1H), 1.32 (t, $J=6$ Hz, 3H), 0.94 (br, 2H), -0.37 (br, 2H), -2.06 (br, 2H), -2.23 (br, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 169.2, 167.4, 150.7, 150.6, 150.4, 150.3, 150.1, 148.8, 147.7, 129.7, 129.6, 128.7, 128.5, 128.4, 128.2, 127.6, 127.5, 127.3, 114.5, 114.0, 113.5, 113.4, 113.3, 112.8, 112.4, 112.2, 65.8, 61.5, 56.4, 56.0, 55.8, 55.7, 55.4, 55.2, 40.9, 37.0, 30.0, 29.2, 28.9, 28.7, 28.2, 27.6, 19.3; HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{67}\text{N}_2\text{O}_{13}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 951.4643, found 951.4638.

3.2.5 化合物 8 的制备

向化合物 **7a** (132 mg, 0.14 mmol) 的 CH_2Cl_2 (3 mL) 溶液中加入溶有 NaOH (11 mg) 的 THF 和 H_2O ($V:V=3:1$) 的混合溶液, 室温搅拌 10 h 后, 稀盐酸酸化, 加 CH_2Cl_2 溶解, 分别用饱和碳酸氢钠溶液、饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 浓缩至干得 114 mg 淡黄色固体, 产率 91%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.15~6.73 (m, 10H), 5.88 (br, 2H), 4.71 (s, 2H), 4.44 (q, $J=16$ Hz, 2H), 3.91~3.69 (m, 34H), 1.55 (br, 1H), 0.09 (br, 1H), -0.15 (br, 2H), -1.47 (br, 1H), -1.63 (br, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 176.1, 167.0, 151.3, 150.9, 150.5, 150.3, 150.2, 149.9, 148.7, 147.9, 131.0, 130.1, 129.4, 129.1, 129.0, 128.8, 128.0, 126.0, 114.6, 114.1, 114.0, 112.8, 112.7, 112.6, 66.4, 66.0, 57.1, 56.6, 56.5, 56.2, 56.0, 55.8, 55.1, 35.1, 34.2, 32.6, 29.8, 28.8, 27.7, 26.7, 24.7. HRMS (ESI-TOF) calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{59}\text{N}_2\text{O}_{13}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 895.4017, found 895.4012.

3.3 晶体结构

化合物 **8**, CCDC 1474985, 分子式: $\text{C}_{51}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_{14}$; 相对分子质量(M_r): 995.91; 晶系: $P-1$; 晶胞参数: $a=11.571(3)$ Å, $b=12.215(3)$ Å, $c=19.497(5)$ Å, $\alpha=85.936(4)^\circ$, $\beta=82.733(4)^\circ$, $\gamma=68.235(4)^\circ$; 体积: $2537.8(11)$ Å³; 密度实验值(D_m): 1.303 g/cm³; 计算值(D_c): 1.303 g/cm³; 晶胞中分子数(Z): 2; $F(000)$: 1052.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **2~8** 的核磁共振氢谱、碳谱以及高分辨质谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, T.-A.; Nakamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5022.
- [2] (a) Ogoshi, T.; Yamagishi, T. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *15*, 2961. (b) Xue, M.; Yang, Y.; Chi, X.; Zhang, Z.; Huang, F. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1294. (c) Han, C.; Yu, G.; Zheng, B.; Huang, F. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1712. (d) Cragg, P.-J.; Sharma, K. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 597. (e) Han, C.; Yu, G.; Zheng, B.; Huang, F. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1712. (f) Li, C.; Chen, S.; Li, J.; Han, K.; Xu, M.; Hu, B.; Yu, Y.; Jia, X. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11294. (g) Li, C.; Xu, Q.; Li, J.; Yao, F.; Jia, X. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1568. (h) Cao, D.; Kou, Y.; Liang, J.; Chen, Z.; Wang, L.; Meier, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9721.
- [3] (a) Chen, H.; Fan, J.; Hu, X.; Ma, J.; Wang, S.; Li, J.; Yu, Y.; Jia, X.; Li, C. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 197. (b) Strutt, N. L.; Zhang, H. C.; Schneebeli, S. T.; Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2631. (c) Yue, S. Y.; Zhou, Y. J.; Yao, Y.; Xue, M. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 1053 (in Chinese). (岳诗雨, 周玉娟, 姚勇, 薛敏, 化学学报, **2014**, *72*, 1053.) (d) Han, C.; Zhang, Z.; Chi, X.; Zhang, M.; Yu, G.; Huang, F. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1775 (in Chinese). (韩成友, 张子彬, 池小东, 张明明, 喻国灿, 黄飞鹤, 化学学报, **2012**, *70*, 1775.) (e) Zhang, H.-C.; Liu, Z.-N.; Xin, F.-F.; Hao, A.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 219 (in Chinese). (张华承, 刘召娜, 辛飞飞, 郝爱友, 有机化学, **2012**, *32*, 219.)
- [4] (a) Wang, S.; Yu, G.; Chen, Z.; Lin, Y.; Weng, L.; Han, K.; Li, J.; Jia, X.; Li, C. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3434. (b) Li, C. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12420. (c) Hu, X.-Y.; Wu, X.; Wang, S.; Chen, D.; Xia, W.; Lin, C.; Pan, Y.; Wang, L. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4292. (d) Ogoshi, T.; Kayama, H.; Yamafuji, D.; Aoki, T.; Yamagishi, T. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3221. (e) Guan, Y.; Ni, M.; Hu, X.; Xiao, T.; Xiong, S.; Lin, C.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8529. (f) Zhang, Z.; Han, C.; Yu, G.; Huang, F. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3026. (g) Zhang, Z.; Luo, Y.; Chen, J.; Dong, S.; Yu, Y.; Ma, Z.; Huang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1397.
- [5] (a) Dong, S.; Yuan, J.; Huang, F. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 247. (b) Xia, B.; Xue, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1021. (c) Han, K.; Zhang, Y.; Li, J.; Yu, Y.; Jia, X.; Li, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *15*, 2057. (d) Zhang, Z.; Han, C.; Yu, G.; Huang, F. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3026. (e) Strutt, N. L.; Forgan, R. S.; Spruell, J. M.; Botros, Y. Y.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5668.
- [6] Si, W.; Xin, P.-Y.; Li, Z.-T.; Hou, J.-L. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1612.
- [7] (a) Cao, Y.; Hu, X.-Y.; Li, Y.; Zou, X.; Xiong, S.; Lin, C.; Wang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10762. (b) Zhou, J.; Chen, M.; Diaio, G. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11954. (c) Chang, Y.; Yang, K.; Wei, P.; Huang, S.; Pei, Y.; Zhao, W.; Pei, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 13126. (d) Mang, M.-F.; Xing, P.-Y.; Li, S.-Y.; Chu, X.-X.; Wang, B.; Hao,

- A.-Y. *Prog. Chem.* **2014**, *26*, 1317 (in Chinese).
(马明放, 邢鹏遥, 李尚鹏, 初晓晓, 王波, 郝爱友, 化学进展, **2014**, *26*, 1317.)
- (e) Duan, Q.; Cao, Y.; Li, Y.; Hu, X.; Xiao, T.; Lin, C.; Pan, Y.; Wang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10542.
- (f) Yao, Y.; Xue, M.; Chen, J.; Zhang, M.; Huang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15712.
- (g) Yu, G.; Zhou, X.; Zhang, Z.; Han, C.; Mao, Z.; Gao, C.; Huang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19489.
- [8] (a) Zhang, C.-W.; Chen, L.-J.; Yang, H.-B. *Chin. J. Chem.* **2015**, *33*, 319.
(b) Wang, W.; Chen, L.-J.; Wang, X.-Q.; Sun, B.; Li, X.; Zhang, Y. Shi, J.; Yu, Y.; Zhang, L.; Liu, M.; Yang, H.-B. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2015**, *112*, 5597.
(c) Tan, L. L.; Li, H.; Zhou, Y.; Zhang, Y.; Feng, X.; Wang, B.; Yang, Y.-W. *Small* **2015**, *11*, 3807.
(d) Tan, L.-L.; Li, H.; Tao, Y.; Zhang, S. X.-A.; Wang, B.; Yang, Y.-W. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7027.
(e) Li, H.; Chen, D.-X.; Sun, Y.-L.; Zheng, Y. B.; Tan, L. L.; Weiss, P. S.; Yang, Y.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1570.
(f) Zhang, H.; Gruner, G.; Zhao, Y. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 2542.
(g) Zhang, H.; Ma, X.; Nguyen, K. T.; Zhao, Y. *ACS Nano* **2013**, *7*, 7853.
(h) Gao, L.; Zheng, B.; Yao, Y.; Huang, F. *Soft Matter* **2013**, *9*, 7314.
- [9] (a) Yao, Y.; Xue, M.; Chi, X.; Ma, Y.; He, J.; Abliz, Z.; Huang, F. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6505.
(b) Hu, X.-B.; Chen, L.; Si, W.; Yu, Y.; Hou, J.-L. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4694.
(c) Ogoshi, T.; Hashizume, M.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3708.
(d) Ogoshi, T.; Umeda, K.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *Chem. Commun.* **2009**, *45*, 4874.
- [10] (a) Wei, P.; Yan, X.; Li, J.; Ma, Y.; Huang, F. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1070.
(b) Yu, G.; Zhang, Z.; Han, C.; Xue, M.; Zhou, Q.; Huang, F. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2958.
- [11] Ogoshi, T.; Demachi, K.; Kitajima, K.; Yamagishi, T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7164.
- [12] Ogoshi, T. *Pillararenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2016**.
- [13] Xie, C.-D.; Hu, W.-B.; Hu, W.-J.; Liu, Y.-A.; Huo, J.-C.; Li, J.-S. Jiang, B.; Wen, K. *Chin. J. Chem.* **2015**, *33*, 379.
- [14] Ogoshi, T.; Yamafuji, D.; Kotera, D.; Aoki, T.; Fujinami, S.; Yamagishi, T. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 11146.
- [15] Chen, L.; Li, Z.; Chen, Z.; Hou, J.-L. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 248.

(Zhao, C.)