

对叔丁基杯[4]芳烃-1,3-二取代邻菲罗啉衍生物的
合成及对 Ag^+ 的识别作用李 亮^a 戚伟光^b 王 超^b 颜朝国^{*,b}^(a) 上海应用技术学院化学与环境工程学院 上海 201418)^(b) 扬州大学化学化工学院 扬州 225002)

摘要 以对叔丁基杯[4]芳烃为母体, 首先通过两步烃基化反应合成出烷基桥联的氧代芳醛化合物, 接着与 1,10-邻菲罗啉-5,6-二酮反应, 得到了邻菲罗啉为功能基团的杯芳烃衍生物。化合物结构均用 IR, NMR 和 ESI-HRMS 进行了表征。利用紫外可见吸收光谱, 详细研究了配体 **3c** 对金属离子的识别性能。结果发现: 其对 Ag^+ 显示出优异的选择性, 并可以实现对 Ag^+ 的“裸眼”识别, 检测限达到 $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。

关键词 杯芳烃; 邻菲罗啉; 紫外吸收光谱; 离子识别

1,3-Disubstituted *p*-tert-Butylcalix[4]arene Derivatives Bearing
Phenanthroline Moieties: Synthesis and
Selective Recognition of Silver IonLi, Liang^a Qi, Weiguang^b Wang, Chao^b Yan, Chaoguo^{*,b}^(a) School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418)^(b) College of Chemistry & Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002)

Abstract *p*-tert-Butylcalix[4]arene-1,3-dialdehydes were firstly obtained by two step alkylations of *p*-tert-butylcalix[4]arene with alkylene dihalide and hydroxyl-substituted benzaldehydes. Then *p*-tert-butylcalix[4]arene 1,3-disubstituted phenanthroline derivatives were successfully prepared by condensation of active calixarene dialdehydes with 1,10-phenanthroline-5,6-dione. The structures of the prepared derivatives were characterized with IR, NMR, and HRMS techniques. The recognition of calixarene 1,3-disubstituted phenanthroline for metal ions was studied with UV-Vis spectroscopy. A great affinity for Ag^+ ions that can be clearly detected by naked eye was obtained.

Keywords calixarene; phenanthroline; UV spectroscopy; ion recognition.

杯芳烃是继冠醚、环糊精之后的第三代超分子主体化合物, 由于其拥有特殊的结构、构象稳定便于调控、上下缘都易衍生化等特点, 使得杯芳烃在分子、离子识别, 分子机器的构筑、光学传感器、纳米材料和生物医药等领域的研究越来越广泛^[1~6]。在分子离子识别领域, 随着主客体化学从单点识别到多重识别(或多点识别)的发展, 设计出高选择性、多功能化的杯芳烃衍生物已成为超分子化学的一个重要分支^[7]。邻菲罗啉及其衍生物由于含有特殊的平面刚性结构而具有良好的金属配位能力, 使得其可以表现出优异的非线性光学性能和电

化学性能, 量子尺寸效应, 以及其他重要的物理和化学性能^[8~11]。目前, 通过亲核取代或亲电取代反应, 可以在邻菲罗啉的不同位置上引入取代基和官能团, 改变其结构, 从而获得许多新颖的以邻菲罗啉为基体的衍生物^[12~14]。关于邻菲罗啉修饰的杯芳烃衍生物的合成和性质研究尚没有报道过。陈传峰课题组^[15,16]曾报道 1,3-二取代杯芳烃的衍生物对金属离子显示出很高的敏感性和选择性。在以前的研究中, 我们^[17,18]也报道了 1,3-二取代杯芳烃 Schiff 碱的衍生物, 实现了其对金属离子的选择性识别。因此, 本文中, 我们将 1,10-邻菲罗

* E-mail: cgyan@yzu.edu.cn

Received February 4, 2013; revised March 4, 2013; published online March 28, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20972132).

国家自然科学基金(No. 20972132)资助项目。

咪衍生物修饰到对叔丁基杯芳烃的下缘, 研究其对金属离子的选择性识别性能.

1 结果与讨论

1.1 合成

Scheme 1 所示是目标分子 **3a~3f** 的合成路线. 1,3-对叔丁基杯[4]芳烃的氧代芳醛衍生物 **2a~2f** 已有报道, 一般是用氯(溴)代烷基芳香醛与对叔丁基杯[4]芳烃反应得到, 我们在合成中对文献的方法进行了适当的改进, 以对叔丁基杯[4]芳烃为起始原料, 在碳酸钾的存在下, 先与 $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ($n=2\sim4$) 反应得到化合物 **1a~1c**, 接着再与香兰素(对羟基苯甲醛)反应得到 **2a~2f**, 这两步反应都只需简单的重结晶即可得到较高产率的纯产品(75%~90%).

化合物 **2a~2f** 与 1,10-邻菲罗啉-5,6-二酮在醋酸铵的存在下, 发生缩合反应得到目标主体分子 **3a~3f**, 收率在 62%~75%之间. 目标产物分别经 IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ESI-HRMS 证实. 从 **3a~3f** 的红外光谱中, 可以发现 1690 cm^{-1} 附近醛基的强吸收峰消失, 另外 1610 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰. 从目标化合物的 ^1H NMR 谱图中, 首先可以非常清楚地显现出 $\delta\ 3.40$ 和 4.20 左右处出现的 2 个双峰, 这是杯[4]芳烃的锥式构象的杯环上桥联亚甲基氢的化学位移值. 剩下的 2 个酚羟基氢化学位移由于受到邻菲罗啉取代基的影响, 向低场方向移动, 在 $\delta\ 8.30$ 左右, 4 个叔丁基的 36 个氢一般呈现两个单峰, 也表明杯[4]芳烃的 4 个苯基以两种形式存在. 其次, 咪唑环上 N—H 很活泼, 化学位移处于低场, 化学位移在 δ

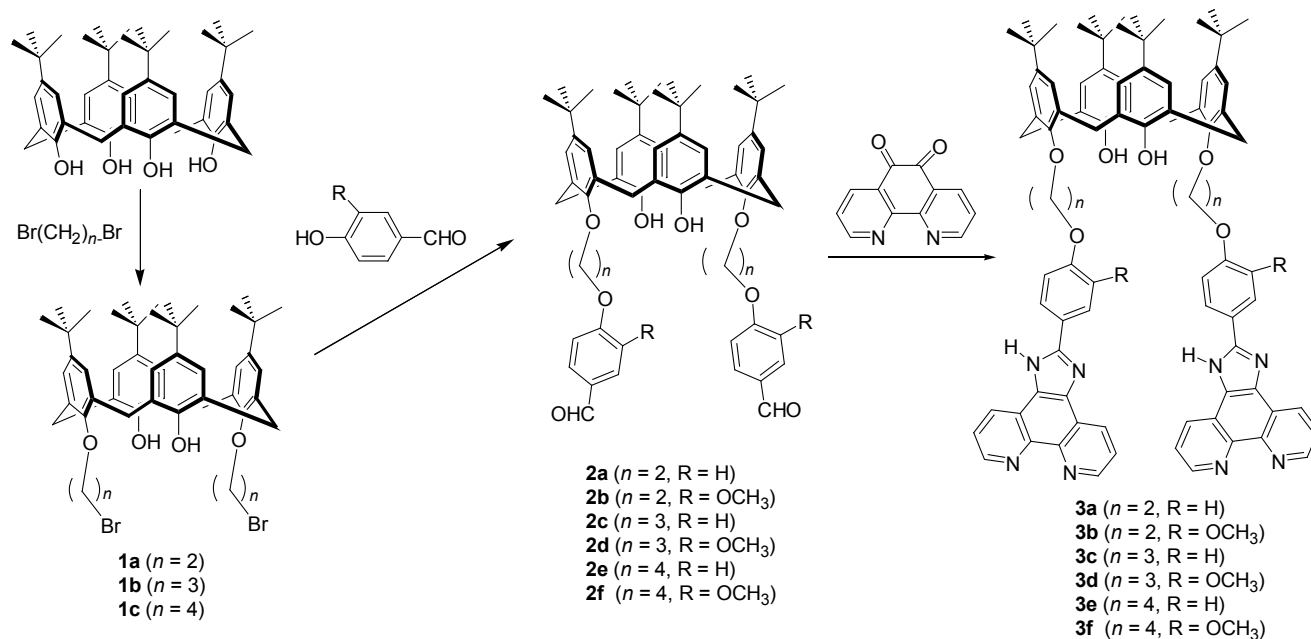
13.2 左右, 邻菲罗啉环和苯环上的化学位移由于受到咪唑环的影响, 化学位移均向低场移动, 邻菲罗啉环上的氢的化学位移为 $\delta\ 8.8, 8.7$ 的双峰和 $\delta\ 7.6$ 左右的多重峰, 而苯环氢的化学位移则为 $\delta\ 7.9$ 和 7.2 多的双峰. ESI-MS 的结果也验证了目标化合物的正确性. 因此, 以上所有的这些结果均表明, 我们成功地合成了杯芳烃邻菲罗啉类衍生物 **3a~3f**.

1.2 化合物 **3a~3c** 的紫外光谱性质研究

溶液配制: 以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 配制 $1\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 的 **3a~3f** 溶液; 以二次蒸馏水为溶剂, 配制 $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的醋酸盐或氯化物的离子溶液(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+}), 以留备用.

在 **3a~3f** 化合物中, **3c** 取代基链长居中, 具有代表性, 因此, 我们以 **3c** 为例, 详细研究其对金属离子的识别性能. 取浓度为 $1\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 的 **3c** 溶液 0.5 mL , $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的金属离子溶液 0.2 mL , 定容至 10 mL , 分别配制含等物质的量的不同金属离子的混合溶液, 利用紫外光谱, 研究其对不同金属离子的选择性识别能力. 配制浓度为 $5\times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 的 **3c** 溶液, 浓度为 $5\times 10^{-6}\sim 5\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 的 Ag^+ 的混合溶液, 研究不同浓度 Ag^+ 对 **3c** 紫外吸收的影响. 并测定 **3c** 对 Ag^+ 的检测限. 取浓度为 $1\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 的 **3c** 溶液 0.5 mL , $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的 Ag^+ 溶液 0.2 mL , 其他金属离子 0.1 mL (除 Ag^+), 定容至 10 mL , 研究其他金属离子对 Ag^+ 的干扰影响.

首先, 我们测试了化合物 **3a~3f** 在 DMF 中的紫外



Scheme 1

光谱(图 1). 可以发现, 化合物 **3a**~**3f** 在 DMF 中的最大紫外吸收波长在 281~283 nm 之间, 其中 **3b**, **3d**, **3f** ($R=OCH_3$) 的紫外最大吸收波长(283 nm)相对于 **3a**, **3c**, **3e** ($R=H$) 的紫外最大吸收波长(281 nm)红移了 2 nm, 说明苯环上的供电子基能使它的最大吸收波长红移, 而烷基链长的增长对紫外吸收波长几乎没有影响.

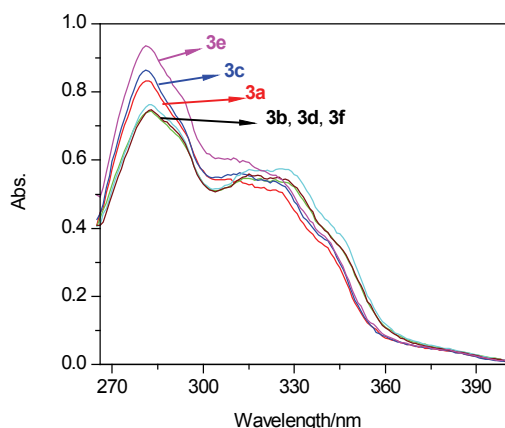


图 1 化合物 **3a**~**3f** 在 DMF 中的紫外吸收光谱([**3a**~**3f**] $=1\times 10^{-5}$ mol/L)

Figure 1 UV-Vis spectra of **3a**~**3f** in DMF solutions ([**3a**~**3f**] $=1\times 10^{-5}$ mol/L)

1.3 **3c** 对金属离子的识别性能

在 DMF 溶液中, 我们以化合物 **3c** 为例, 研究其对金属离子的识别性能. 首先, 我们将 4 倍量的不同的金属离子加入 **3c** 溶液中, 观察颜色变化情况(图 2). 放置 1 h 后, 很明显地可以看出, 在加入银离子的 **3c** 溶液颜色便由无色变为淡黄色, 而加入了其他的金属离子的 **3c** 溶液颜色无变化, 这说明了化合物 **3c** 对银离子有很强的识别能力, 从而实现了“裸眼”识别^[21].

其次, 我们运用紫外可见吸收光谱验证主体化合物 **3c** 对 16 种常见金属离子(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+})的选择性识别能力. 从图 3 中可以清楚地看到, 当分别加入 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} 这 15

种金属离子后, 主体化合物 **3c** 的紫外可见吸收光谱吸收峰的位置没有发生明显变化, 只是吸收强度有不同程度的改变. 但是, 当将 Ag^+ 加入到主体化合物 **3c** 的溶液中后, 发生了明显的颜色变化, 溶液由无色变成了淡黄色, 主体化合物 **3c** 在长波方向处出现了新的吸收峰(425 nm), 原来在紫外光区的最大吸收峰(282 nm)强度有所降低. 以上的结果表明, 主体化合物 **3c** 对银离子具有选择性识别性能.

另外, 我们还研究了不同离子对 **3c** 对 Ag^+ 识别的干扰实验, 经过归一化以后(图 4), none 柱状图代表的是滴加 4 倍量的银离子溶液后紫外吸收光谱变化曲线, 其它的柱状图代表的是继续滴加 2 倍量的其他 15 种金属离子后紫外吸收光谱变化曲线. 可以发现, 虽然其他金属离子对主体化合物 **3c** 的识别性能有一定干扰作用, 但其在 425 nm 处的特征吸收峰并没有消失, 且在紫外可见光区(400~700 nm)仍有较强的吸收带, 并不影响其的识别性能.

我们还用等物质的量连续变化法(Job-plot)测定配合物的配合比. 分别控制主体分子 **3c** 与银离子的总浓度为 2×10^{-5} mol/L, 绘制 Job-plot 曲线, 测得主体化合物 **3c** 与 Ag^+ 的配合比为 1:1(图 5), 键合常数为 2×10^4 mol/L. 最后, 我们还研究了加入不同浓度 Ag^+ 溶液化合物 **3c** 紫外吸收光谱的变化(图 6). 研究发现, 当银离子浓度在 5×10^{-6} ~ 3×10^{-6} mol/L 范围内, $R(A_{425}/A_{282})$ 与 $\lg C$ 呈线性关系. 可以推测出, 检测限 5×10^{-6} mol/L.

2 结论

本文报道了一类基于 1,10-邻菲罗啉修饰的 1,3-二取代对叔丁基杯[4]芳烃新型主体分子 **3a**~**3f** 的合成, 并通过紫外光谱详细研究了 **3c** 对常见过渡金属离子的识别性能. 加入 Ag^+ 时, 化合物 **3c** 在 425 nm 处产生明显的新吸收峰, 同时伴有明显的颜色变化. 加入其他金属离子溶液颜色没有明显变化, 说明主体化合物 **3c** 可以选择性的识别银离子, 并可实现“裸眼”识别, 该类化合物对于环境中微量 Ag^+ 的检测具有一定的意义.

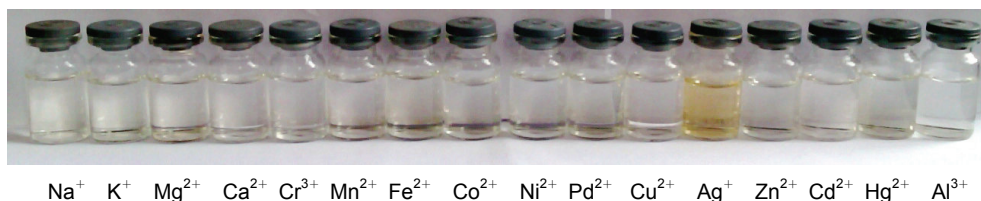


图 2 加入 4 倍量的不同金属离子化合物 **3c** ($5\mu\text{mol/L}$) 溶液的颜色变化

Figure 2 The color change of **3c** upon addition of 4 folds different metal ions

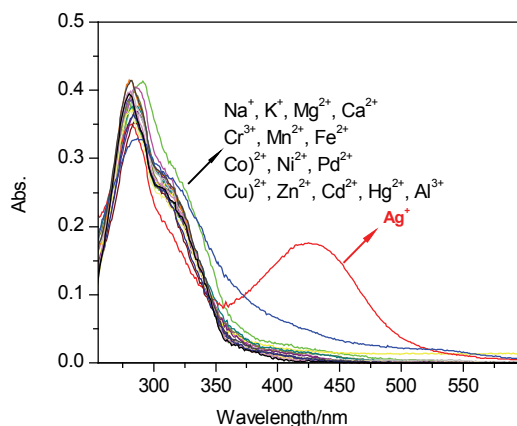


图3 化合物 **3c** (5 $\mu\text{mol/L}$) 在滴加不同金属离子 (20 $\mu\text{mol/L}$) 后紫外吸收光谱变化曲线

Figure 3 UV-Vis spectra of compound **3c** (5 $\mu\text{mol/L}$) upon addition of different metal ions (20 $\mu\text{mol/L}$)

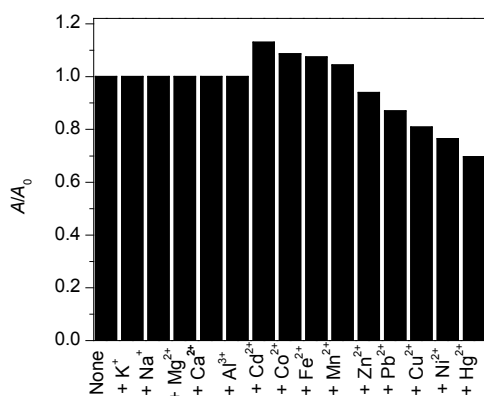


图4 不同离子 (10 $\mu\text{mol/L}$) 对 **3c** (5 $\mu\text{mol/L}$) 对 Ag^+ (20 $\mu\text{mol/L}$) 离子识别的干扰实验

Figure 4 UV-Vis spectra of **3c** (5 $\mu\text{mol/L}$) and Ag^+ (20 $\mu\text{mol/L}$) in the presence of various metal ions (10 $\mu\text{mol/L}$) and normalized with respect to the absorption of **3c** (5 $\mu\text{mol/L}$) and Ag^+ (20 $\mu\text{mol/L}$)

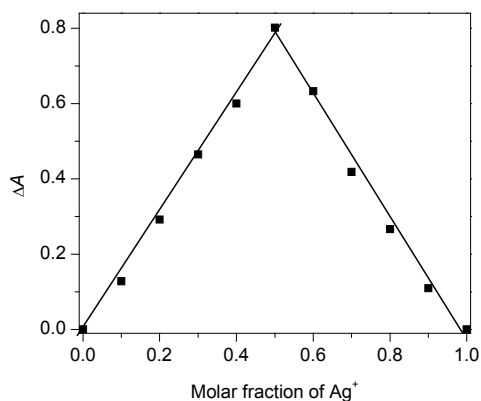


图5 主体化合物 **3c** 与 Ag^+ 的 Job 曲线

Figure 5 The Job plot of **3c** and Ag^+

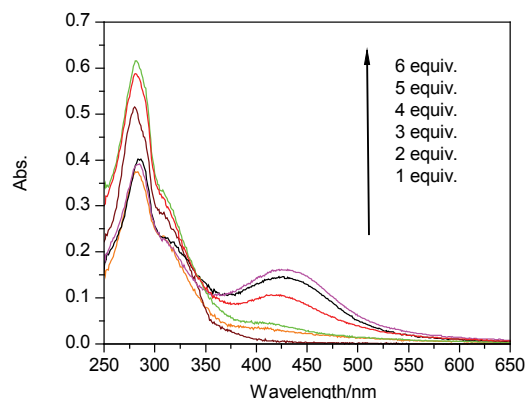


图6 主体化合物 **3c** (5 $\mu\text{mol/L}$) 在滴加不同浓度 Ag^+ 后紫外吸收光谱变化曲线

Figure 6 UV-Vis spectra of **3c** (5 $\mu\text{mol/L}$) with different concentrations of Ag^+

$C(\text{Ag}^+)/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ from 5.0 to 30.0

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Bruker AV-600 型核磁共振仪 (德国布鲁克公司, 内标 TMS, 溶剂为 CDCl_3 或 $\text{DMSO}-d_6$), Bruker Tensor 27 红外光谱仪 (德国布鲁克公司); UV2501 PC 紫外分光光度计 (日本岛津公司); UHR-TOF maXis 超高分辨飞行时间质谱仪 (德国布鲁克公司); XT-4 双目显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司, 数据未经校正). 乙腈用无水 K_2CO_3 干燥一周以上备用, 1,10-邻菲罗啉-5,6-二酮 (按照文献合成^[19]), 对叔丁基杯[4]芳烃化合物氧代芳醛化合物 **2a**~**2f** (按照文献^[20]合成), 其他试剂和溶剂均为市售分析纯或化学纯.

3.2 合成及表征

对叔丁基杯[4]芳烃-1,3-二取代邻菲罗啉衍生物 **3a**~**3f** 的合成: 在 100 mL 圆底烧瓶中加入 1,10-邻菲罗啉-5,6-二酮 (2.4 mmol)、醋酸铵 (60 mmol) 和 10 mL 冰醋酸, 加热搅拌使其溶解, 再将化合物 **2** (1.0 mmol) 溶于 10 mL 冰醋酸, 慢慢滴加入反应体系中, 在 90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 (TLC 跟踪). 反应结束后, 倒入 100 mL 水中, 浓氨水调节 pH 至 7, 冷却至室温后抽滤, 大量清水洗涤, 无水乙醇重结晶, 得黄色固体.

5,11,17,23-四-对叔丁基-25,27-二[(4-邻菲罗啉苯基)-氧代乙基]-26,28-二羟基-杯[4]芳烃 (**3a**): 黄色固体, 产率 65%. m.p. > 250 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.50 (s, 2H, NH), 8.96 (d, $J=15.6$ Hz, 4H, CH), 8.86 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, CH), 8.82 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, CH), 8.46 (s, 2H, OH), 8.24 (d, $J=7.8$ Hz, 4H, ArH), 7.73 (br,

4H, CH), 7.19 (d, $J=8.4$ Hz, 4H, ArH), 7.17 (s, 4H, ArH), 7.14 (s, 4H, ArH), 4.35~4.33 (m, 12H, CH₂), 3.44 (d, $J=12.0$ Hz, 4H, CH₂), 1.19 (s, 18H, CH₃), 1.15 (s, 18H, CH₃); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 159.3, 150.6, 150.1, 149.8, 147.5, 147.0, 143.5, 141.2, 135.6, 133.4, 127.8, 127.6, 126.1, 125.7, 125.2, 123.7, 123.0, 119.2, 115.0, 73.7, 66.7, 34.0, 33.6, 31.3, 31.2, 30.9; IR (KBr) ν : 3388, 2957, 1612, 1571, 1520, 1481, 1361, 1297, 1246, 1191, 1118, 1064, 926, 809, 741, 643 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₈₆H₈₅N₈O₆ ([M+H]⁺): 1325.6600, found 1325.6600.

5,11,17,23-四-对叔丁基-25,27-二[(4-邻菲罗啉-2-甲氧基苯基)-氧代乙基]-26,28-二羟基-杯[4]芳烃(**3b**): 黄色固体, 产率 68%. m.p. >250 °C; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.38 (s, 2H, NH), 8.92 (d, $J=15.6$ Hz, 4H, CH), 8.79 (d, $J=7.8$ Hz, 2H, CH), 8.74 (d, $J=7.8$ Hz, 2H, CH), 8.34 (s, 2H, OH), 7.82 (d, $J=7.8$ Hz, 2H, ArH), 7.77 (s, 2H, ArH), 7.70~7.68 (m, 4H, CH), 7.21 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.14 (s, 4H, ArH), 7.13 (s, 4H, ArH), 4.45 (br, 4H, OCH₂), 4.37 (d, $J=12.6$ Hz, 4H, CH₂), 4.32 (br, 4H, OCH₂), 3.78 (s, 6H, OCH₃), 3.43 (d, $J=12.6$ Hz, 4H, CH₂), 1.20 (s, 18H, CH₃), 1.13 (s, 18H, CH₃); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 159.3, 150.6, 150.1, 149.8, 147.5, 147.0, 143.5, 143.2, 141.2, 135.6, 133.4, 129.5, 127.8, 127.5, 126.1, 125.6, 125.2, 123.7, 123.1, 122.9, 119.2, 115.0, 73.7, 66.7, 34.0, 33.6, 31.3, 30.9; IR (KBr) ν : 3401, 2957, 1603, 1484, 1449, 1358, 1263, 1200, 1133, 1033, 980, 926, 872, 811, 740, 643 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₈₈H₈₉N₈O₈ ([M+H]⁺): 1385.6800, found 1385.6798.

5,11,17,23-四-对叔丁基-25,27-二[(4-邻菲罗啉苯基)-氧代丙基]-26,28-二羟基-杯[4]芳烃(**3c**): 黄色固体, 产率 72%. m.p. >250 °C; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.40 (s, 2H, NH), 8.90 (d, $J=15.6$ Hz, 4H, CH), 8.74 (d, $J=9.0$ Hz, 4H, CH), 8.66 (s, 2H, OH), 8.15 (d, $J=8.4$ Hz, 4H, ArH), 7.67 (br, 4H, CH), 7.19 (d, $J=8.4$ Hz, 4H, ArH), 7.17 (s, 4H, ArH), 7.14 (s, 4H, ArH), 4.58~4.56 (m, 4H, OCH₂), 4.21 (d, $J=12.6$ Hz, 4H, CH₂), 4.12 (br, 4H, OCH₂), 3.46 (d, $J=12.6$ Hz, 4H, CH₂), 2.44~2.42 (m, 4H, CH₂), 1.16 (s, 18H, CH₃), 1.13 (s, 18H, CH₃); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 159.6, 150.4, 150.1, 149.4, 147.3, 143.2, 141.4, 133.2, 129.3, 127.7, 127.4, 125.7, 125.3, 122.7, 114.7, 72.7, 64.3, 59.0, 34.0, 33.5, 31.3, 31.2, 30.9, 29.5; IR (KBr) ν : 3380, 2957, 1612, 1521, 1479, 1393, 1359, 1297, 1247, 1187, 1120, 1057, 952, 836, 742, 643 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₈₈H₈₉N₈O₆ ([M+H]⁺): 1353.6900, found 1353.6910.

5,11,17,23-四-对叔丁基-25,27-二[(4-邻菲罗啉-2-甲氧基苯基)-氧代丙基]-26,28-二羟基-杯[4]芳烃(**3d**): 黄色固体, 产率 75%. m.p. >250 °C; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.92 (d, $J=15.6$ Hz, 4H, CH), 8.78 (d, $J=9.0$ Hz, 4H, CH), 8.66 (s, 2H, OH), 7.80 (d, $J=8.4$ Hz, 4H, ArH), 7.70 (br, 4H, CH), 7.24 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.17 (s, 4H, ArH), 7.14 (s, 4H, ArH), 4.58 (br, 4H, OCH₂), 4.36 (s, 2H, NH), 4.21 (d, $J=6.6$ Hz, 4H, CH₂), 4.13 (br, 4H, OCH₂), 3.92 (s, 6H, OCH₃), 3.45 (d, $J=6.6$ Hz, 4H, CH₂), 2.44~2.42 (m, 4H, CH₂), 1.16 (s, 18H, CH₃), 1.13 (s, 18H, CH₃); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 150.6, 150.1, 149.4, 149.2, 147.3, 147.2, 143.3, 141.4, 133.2, 129.3, 127.4, 125.7, 125.3, 122.9, 119.2, 112.8, 109.9, 72.7, 64.8, 55.8, 34.0, 33.5, 31.3, 31.2, 30.9, 29.6; IR (KBr) ν : 3370, 2957, 1606, 1483, 1357, 1261, 1206, 1134, 1038, 980, 872, 811, 741, 643 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₉₀H₉₃N₈O₈ ([M+H]⁺): 1413.7110, found 1413.7126.

5,11,17,23-四-对叔丁基-25,27-二[(4-邻菲罗啉苯基)-氧代丁基]-26,28-二羟基-杯[4]芳烃(**3e**): 黄色固体, 产率 62%. m.p. >250 °C; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.29 (s, 2H, NH), 8.88 (d, $J=16.2$ Hz, 4H, CH), 8.69 (d, $J=9.0$ Hz, 4H, CH), 8.66 (s, 2H, OH), 8.09 (d, $J=8.4$ Hz, 4H, ArH), 7.62 (br, 4H, CH), 7.16 (s, 8H, ArH), 7.11 (d, $J=7.8$ Hz, 4H, ArH), 4.24 (d, $J=12.6$ Hz, 4H, CH₂), 4.19 (br, 4H, OCH₂), 4.06 (br, 4H, OCH₂), 3.46 (d, $J=12.6$ Hz, 4H, CH₂), 2.24 (br, 8H, CH₂), 1.19 (s, 18H, CH₃), 1.14 (s, 18H, CH₃); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 159.6, 150.5, 150.2, 149.7, 147.0, 143.4, 141.3, 133.2, 127.6, 127.5, 125.9, 125.6, 125.3, 122.5, 114.6, 76.1, 67.4, 34.0, 33.6, 31.4, 30.9, 26.3, 25.5; IR (KBr) ν : 3728, 3653, 3359, 3053, 2957, 2869, 2352, 1612, 1563, 1521, 1482, 1452, 1396, 1357, 1296, 1253, 1185, 1123, 1102, 1070, 1039, 1014, 963, 873, 837, 806, 742, 690, 648 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₉₀H₉₃N₈O₆ ([M+H]⁺): 1381.7143, found 1381.7148.

5,11,17,23-四-对叔丁基-25,27-二[(4-邻菲罗啉-2-甲氧基苯基)-氧代丁基]-26,28-二羟基-杯[4]芳烃(**3f**): 黄色固体, 产率 68%. m.p. >250 °C; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.20 (s, 2H, NH), 8.90 (d, $J=15.6$ Hz, 4H, CH), 8.70 (br, 4H, CH), 8.61 (s, 2H, OH), 7.73 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.69 (s, 2H, ArH), 7.63~7.58 (m, 4H, CH), 7.16 (s, 4H, ArH), 7.15 (s, 4H, ArH), 7.09 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArH), 4.23 (d, $J=12.6$ Hz, 4H, CH₂), 4.17 (br, 4H, OCH₂), 4.06 (br, 4H, OCH₂), 3.89 (s, 6H, OCH₃), 3.45 (d, $J=12.6$ Hz, 4H, CH₂), 2.24 (br, 8H, CH₂), 1.18 (s, 18H,

CH₃), 1.14 (s, 18H, CH₃); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 150.6, 150.2, 149.8, 149.4, 148.9, 147.2, 147.0, 141.3, 133.2, 129.2, 127.5, 125.6, 125.2, 122.6, 119.1, 112.5, 109.6, 76.1, 68.1, 55.5, 34.0, 33.5, 31.4, 30.9, 26.5, 25.6; IR (KBr) ν : 3370, 2956, 1607, 1483, 1356, 1260, 1208, 1134, 1030, 979, 871, 811, 741, 644 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for C₉₂H₉₇N₈O₈ ([M + H]⁺): 1441.7420, found 1441.7434.

References

- [1] Biro, S. M.; Rebek, J. Jr. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 93.
- [2] Kim, J. S.; Quang, D. T. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3780.
- [3] Liu, Y.; You, C. C.; Zhang, H. Y. *Supramolecular Chemistry Molecular Recognition and Assembly of Synthetic Acceptor*, Nankai University Press, Tianjin, **2001** (in Chinese).
(刘育, 尤长城, 张衡益 超分子化学——合成受体的分子识别与组装, 南开大学出版社, 天津, **2001**.)
- [4] Zhao, B.-T.; Zhang, H.-Y.; Liu, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, 25(8), 913 (in Chinese).
(赵邦屯, 张衡益, 刘育, 有机化学, **2005**, 25(8), 913.)
- [5] Guo, D.-S.; Liu, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5907.
- [6] Dondoni, A.; Marra, A. *Chem. Rev.* **2010**, 110(9), 4949.
- [7] Joseph, R.; Rao C. P. *Chem. Rev.* **2011**, 111(8), 4658.
- [8] Rillema, D. P.; Cruz, A. J.; Moore, C.; Siam, K.; Jehan, A.; Base, D.; Nguyen, T.; Huang, W. *Inorg. Chem.* **2013**, 52(2), 596.
- [9] Lazorski, M. S.; Gest, R. H.; Elliott, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134(50), 20566.
- [10] Lazorski, M. S.; Gest, R. H.; Elliott, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134(42), 17466.
- [11] Batista, R. M. F.; Costa, S. P. G.; Belsley, M.; Lodeiro, C.; Raposo, M. *Tetrahedron* **2008**, 64, 9230.
- [12] Ammaxm, M.; Bauerle, P. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 4143.
- [13] Lam, F.; Chan, K. S.; Liu, B.-J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6261.
- [14] Larn, F.; Feng, M.; Chan, K. S. *Tetrahedron* **1999**, 55, 8377.
- [15] Li, G.-K.; Xu, Z.-X.; Chen, C.-F.; Huang, Z.-T. *Chem. Commun.* **2008**, 1774.
- [16] Chen, Q.-Y.; Chen, C.-F. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 165.
- [17] Li, L.; Gu, W.; Yan, C.-G. *Chin. J. Chem.* **2009**, 27, 1975.
- [18] Li, L.; Gu, W.-W.; Yan, C.-G. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2010**, 26, 38.
- [19] Lenaerts, P.; Storms, A.; Mullens, J.; D'Haen, J.; Gorller-Walrand, C.; Binnemans, K.; Driesen, K. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5194.
- [20] Sun, J.; Liu, D. M.; Yan, C. G. *J. Coord. Chem.* **2009**, 2337.
- [21] Liu, Z.; Zhang, S.; Wang, Z. L.; Xia, G. M.; Gao, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, 30, 1672 (in Chinese).
(刘志莲, 张书香, 王志玲, 夏光明, 高云华, 有机化学, **2010**, 30, 1672.)

(Qin, X.)