基于柱[5]芳烃的新型双-[1]轮烷的设计与合成

张润淼^{a,b} 王陈威^b 孙 晶^a 颜朝国^{*,a} 姚 勇^{*,b}^(a) 扬州大学化学化工学院 江苏扬州 225000^(b) 南通大学化学化工学院 江苏南通 226019

摘要 以不同长度的亚烷基二胺单元作为柱[5]芳烃边缘侧链的一系列柱[5]单酰胺衍生物,在氯仿中能够形成准[1]轮烷。基于这一中间体准[1]轮烷的合成,通过柱[5]单酰胺衍生物和双水杨醛的缩合反应,成功构建了 8 个柱芳烃的机械自锁分子(MSMs),即双-[1]轮烷。通过多种方法详细地对新合成的双-[1]轮烷进行了研究,包括 ¹H NMR, ¹³C NMR, 2D NOESY NMR 和 MS 分析,发现这类新型 MSMs 与 Cu²⁺ 有较强的识别作用,两者之间以 1:2 进行络合。

关键词 柱[5]芳烃; 双-[1]轮烷; 准[1]轮烷; 机械互锁分子

Design and Construction of Pillar[5]arene-Based Bis-[1]rotaxane

Zhang, Runmiao^{a,b} Wang, Chenwei^b Sun, Jing^a Yan, Chaoguo^{*,a} Yao, Yong^{*,b}^(a) College of Chemistry and Chemistry Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225000^(b) College of Chemistry and Chemistry Engineering, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226019

Abstract A series of pillar[5]arene monoamide derivatives with different lengths of alkylenediamine unites as the side chains on the pillar[5]arene's rim can form pseudo[1]rotaxanes. Thus, based on the construction of this intermediate of pseudo[1]rotaxane, eight pillar[5]arene-based mechanically interlocked molecules (MIMs) of bis-[1]rotaxane were successful constructed through condensation reaction of pillar[5]arene monoamide derivative and salicylaldehyde. The newly synthesized bis-[1]rotaxane was investigated in detail by various methods, including ¹H NMR, ¹³C NMR, 2D NOESY NMR and MS analysis. It was found that this kind of MIMs has a strong recognition effect with Cu²⁺, which complexed by 1:2.

Keywords pillar[5]arene; bis-[1]rotaxane; pseudo[1]rotaxane; mechanically interlocked molecules

随着冠醚^[1]作为第一代超分子大环主体化合物的出现,超分子化学^[2]逐渐成为许多科学家研究的重要领域之一,在纳米科学、材料科学和生物科学等领域得到广泛应用^[3]。机械互锁分子(MIMs)^[4]已经在超分子化学中得到了广泛的研究,为先进的超分子系统^[5](如轮烷^[6]、索烃^[7]、分子梭^[8]、开关^[9]和探针^[10])的构建提供了无限的可能,也使超分子化学适用于分子机器^[11]、化学探针^[12]和药物输送^[13]的构建。虽然 MIMs 的研究近些年快速发展,但一类新型的机械 MIMs,即自锁分子(MSMs)的研究报道却很少,这是由于 MSMs 的轴和外圈的轮在一个分子中,其合成分离较为复杂,限制了机械自锁分子的快速发展。在有限的机械自锁分子中,准[1]轮烷是

基本和典型的代表^[14]。在构建机械自锁分子的过程中,主体提供的空腔大小和性质是最关键的。作为冠醚、环糊精、杯芳烃和葫芦脲之后相对较新的大环主体化合物柱[n]芳烃^[15,16],由于具有富电子空腔、对称的柱状结构和易于修饰的边缘,已被广泛应用于构建新的超分子聚合物、分子器件、人工跨膜通道以及化学和物理响应材料^[17]。柱[5]芳烃是柱芳烃家族中应用最广泛的一类,因此,单官能化柱[5]芳烃是构建准[1]轮烷的最通用的候选化合物^[18]。例如, Ogoshi 等^[19]报道了基于含有辛基三甲基铵基团的柱[5]芳烃的准轮烷,其在氯仿中表现出自络合的性质。曹德榕等^[20]报道了基于单酯化柱[5]芳烃的准[1]轮烷,它可以选择性地结合不同的二卤代烷

* Corresponding authors. E-mail: cgyan@yzu.edu.cn; yaoyong1986@ntu.edu.cn

Received June 6, 2019; revised July 30, 2019; published online August 7, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21801139, 21871227), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20180942), the Natural Science Foundation of Nantong University for High-Level Talent (No. 03083004), and the Large Instruments Open Foundation of Nantong University (No. KFJN1814).

国家自然科学基金(Nos. 21801139, 21871227)、江苏省自然科学基金(No. BK20180942)、南通大学高层次人才启动基金(No. 03083004)、南通大学大型仪器平台开放基金(No. KFJN1814)资助项目。

烃。薛敏等^[21]通过单羧酸官能化的柱[5]芳烃与长链烷基胺的反应, 高产率地制备了基于柱[5]芳烃的[1]轮烷。王乐勇等^[22]报道了通过缩合反应形成一个基于芳烃的互锁准[1]索烃和准[1]轮烷(一个包括二氨基烷烃和一个酸官能化的柱[5]芳烃, 另一个包括二异氰酸酯和胺官能化的柱[5]芳烃), 它显示出溶剂和客体的不同响应。杨英威等^[23]报道了一种带有咪唑鎓盐基团的单官能化柱[5]芳烃, 即使在氯仿中高浓度也能形成稳定的准[1]轮烷。近期, 刘育等^[24]报道了基于几个柱[5]芳烃的准[1]索烃, 其中柱芳烃环由两个酰胺基团连接。

我们课题组^[25]成功合成单官能化柱[5]芳烃席夫碱、尿素、吡啶亚胺衍生物, 在结构确定过程中, 发现这些单官能化柱[5]芳烃在溶液和固体状态下均可以发生自络合形成较稳定准[1]轮烷。基于此, 2016年, 我们^[26]报道了一种基于二烯基柱[5]芳烃的准[1]轮烷, 并研究了自锁准[1]轮烷的稳定性。最近, 我们课题组^[27]成功实现以三联吡啶封端的自锁[1]轮烷, 并探究了形成[1]轮烷的条件。在本项研究中, 先合成了柱[5]单酰胺衍生物准[1]轮烷, 然后末端的胺基与双水杨醛类物质^[28]进行缩合反应得到目标产物双-[1]轮烷。

1 结果与讨论

1.1 目标化合物的合成

目标化合物基于柱[5]芳烃的双-[1]轮烷的合成路线如 Scheme 1 所示。首先, 进行化合物 **1** 与丙、丁二胺和己二胺以 1 : 1 化学计量比反应, 得到较为稳定的准[1]轮烷。在制备准轮烷的过程中, 二胺化合物的投料是 **1**

的 20 倍, 以保证二胺化合物的一个胺基和化合物 **1** 反应。通过 ¹H NMR 研究可以观察到在负方向的化学位移信号, 表明胺基烷烃链穿入柱[5]芳烃的空腔内, 然后这些中间体准轮烷与化合物 **2a~2c** 经过缩合反应, 以可观产率获得基于桥联柱[5]芳烃的双-[1]轮烷 **3a~3h**。

1.2 目标化合物的表征

双[1]轮烷 **3a~3h** 通过 ¹H NMR、¹³C NMR、2D NMR (¹H-¹H NOESY NMR)、IR 和高分辨质谱 MS 等手段进行表征。在席夫碱桥联双柱[5]芳烃 **3a~3h** 的 ¹H NMR 谱图的负场方向, 可以明显观察到一些信号峰。8 种双[1]轮烷在负场方向氢的个数如表 1 所示。图 1 表示 **3a** 在 CDCl₃ 中的 ¹H NMR 谱, 根据负场中的质子数, 将它们归属于 **3a** 的胺基烷烃链上质子 H_{1,4}, 由于相应的 CH₂ 受到柱芳烃空腔的电子云的屏蔽作用从而使化学位移向高场移动 ($\Delta\delta = -0.07 \sim -2.27$), 这说明两个胺基烷烃链穿入柱芳烃的两个空腔中, 表明形成了[1]轮烷。这一结论是与我们课题组之前合成的基于单酰胺功能化柱[5]芳烃的[1]轮烷所得结论一致^[29]。在 2D NOESY NMR 图谱(图 2)中, 明显观察到己基质子 H_{1,4} 与 **3a** 的柱[5]芳烃侧链亚甲基质子 H_a(图 2, A、B、C、D)、H_{1,4} 与 NH 质子 H_b(图 2, E、F)以及 H_{1,4} 与苯环质子 H_c(G、H、I、J)之间存在明确的相关信号, 这也证实了烷基链穿入柱芳烃空腔中, 形成了双-[1]轮烷的机械互锁结构。其他 7 个基于柱芳烃的双-[1]轮烷同样通过以上手段进行表征。通过对比发现双-[1]轮烷中氢在 $\delta 0$ 以下出峰的位置和个数与烷基二胺的链长 *n* 有关, 进一步说明柱芳烃

图式 1 双-[1]轮烷 **3a~3h** 合成路线
Scheme 1 Synthesis of bis-[1]rotaxane **3a~3h**

图1 双[1]轮烷 **3a** 的核磁氢谱部分图(400 MHz, 298 K, CDCl_3)
Figure 1 Partial ^1H NMR spectrum (400 MHz, 298 K, CDCl_3) of bis-[1]rotaxane **3a**

表1 8个双[1]轮烷产率及核磁对比

Table 1 Yields of bis[1]rotaxanes and their difference on ^1H NMR

Compd.	<i>n</i>	<i>m</i>	Yield/%	Number of H ($\delta < 0$)
3a	4	1	66.5	16 (CH_2)
3b	4	2	54.6	16 (CH_2)
3c	2	1	83.4	8 (CH_2)
3d	2	2	65.3	8 (CH_2)
3e	2	4	64.3	8 (CH_2)
3f	1	1	81.1	8 (CH_2)
3g	1	2	65.2	8 (CH_2)
3h	1	4	52.6	8 (CH_2)

图2 双[1]轮烷 **3a** 的 ^1H - ^1H NOESY 图谱(600 MHz, 298K, CDCl_3)
Figure 2 ^1H - ^1H NOESY spectrum (600 MHz, 298 K, CDCl_3) of bis-[1]rotaxane **3a**

套在烷基二胺的烷基链上。

1.3 化合物 **3a** 的应用

合成的以席夫碱桥联双柱[5]芳烃为骨架的双-[1]轮

烷具有亚胺和羟基的结构单元, 可作为识别位点, 通过氢键相互作用可以作为良好的离子结合位点。首先研究了这类化合物对金属离子的选择性(Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} , $c=1 \times 10^{-4}$ mol/L), 化合物 **3a** 在 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 中的紫外-可见光光谱数据测定(图 3)表明, **3a** 具有两个吸收带, 即 280 nm 附近的强吸收和 398 nm 处相对较弱的吸收。前者是配体芳环上共轭体系的 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生, 后者是由碳氮双键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生。在加入金属离子后谱图发生了偏移, 席夫碱桥联的双-[1]轮烷 **3a** 对 Ni^{3+} 、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 几乎没有识别作用, 而对 Cu^{2+} 作用最强。由于 Cu^{2+} 与席夫碱作用, 席夫碱的紫外吸收由原来的 390 nm 移动至 350 nm。通过 **3a** 与不同浓度 Cu^{2+} 的紫外滴定实验, 发现两者之间存在着滴定平衡。当 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 浓度为配体浓度的 2 倍以后, 谱图不再

图3 双[1]轮烷 **3a** 与不同金属离子的紫外吸收图
Figure 3 Ultraviolet absorption diagram of bis-[1]rotaxane **3a** and different metal ions

发生变化, 这说明该席夫碱与铜离子之间存在滴定平衡, 络合比为 1:2(图 4)。

图 4 双[1]轮烷 **3a** 与不同浓度的 Cu^{2+} 离子的络合比曲线
Figure 4 Complex ratio curve of bis-[1]rotaxane **3a** with different concentrations of Cu^{2+}

2 结论

基于准轮烷的合成, 通过简单的缩合反应, 成功合成了 8 个以席夫碱桥联的[5]芳烃为骨架的双-[1]轮烷。对于较长的桥联链的双柱[5]芳烃 **3a~3h**, 在溶液中观察到两个柱[5]芳烃单元和桥联链存在穿线行为。此研究扩展了基于柱[5]芳烃的分子系统, 并为合成自锁柱[5]芳烃分子拓展了道路。合成的席夫碱桥联双柱[5]芳烃与不同金属离子存在识别作用, 尤其是对 Cu^{2+} 识别作用最强, 并以 1:2 比进行络合, 为检测金属离子传感器提供材料支持。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

除非另有说明, 所有反应均在开放的气氛中进行, 所有试剂均来自商业来源。用 Focus X-4 装置测定熔点, 未经校正。所有产率均以分离提纯后的计算结果。NMR 谱在 Ailent 400 和 AVANCE 600 核磁共振波谱仪上测定, 内标为四甲基硅烷(TMS), 以溶剂信号作为内参。在 Bruker DPX 600MHz 光谱仪上进行 2D NOESY 实验, 在 Bruker maXis 超高分辨飞行时间质谱仪测定 HR-ESI-MS。

3.2 实验方法

3.2.1 化合物 **2a~2c** 的合成

根据报道的方法^[28]合成双水杨醛化合物 **2a~2c**。

3.2.2 化合物 **3a~3h** 的合成

根据报道的方法^[25a]合成酰氨基官能化的柱[5]芳烃 **1a**、**1b**、**1c** (0.2 mmol), 然后在无水乙醇中加入双水杨

醛类化合物 **2a~2c** (0.1 mmol), 2~3 d 醋酸, 将混合物加热回流下搅拌 6 h。抽滤, 取滤饼, 用乙醇重结晶, 得到纯产物。

双[1]轮烷柱芳烃 **3a**: 黄色固体, 产率 66.5%。m.p. 165.5~167.4 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.06 (s, 2H, CH=N), 7.12 (d, $J=8.3$ Hz, 2H, ArH), 7.00~6.78 (m, 20 H, ArH), 6.40 (d, $J=9.1$ Hz, 4H, ArH), 5.48 (d, $J=7.1$ Hz, 2H, NH), 4.60 (s, 4H, CH_2), 4.09 (s, 4H, CH_2), 3.95~3.49 (m, 74H, 48 OCH_3 , 26 CH_2), 2.90 (s, 2H, CH_2), 2.59 (t, $J=8.5$ Hz, 4H, CH_2), 2.03 (s, 4H, CH_2), 1.71 (dt, $J=14.6$, 7.4 Hz, 4H, CH_2), 1.50 (q, $J=7.4$ Hz, 4H, CH_2), 0.92 (t, $J=7.4$ Hz, 6H, CH_3), -0.04 (s, 4H, CH_2), -0.62 (s, 2H, CH_2), -0.74 (s, 2H, CH_2), -1.86 (s, 4H, CH_2), -2.24 (s, 4H, CH_2); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 168.63, 167.59, 163.59, 162.30, 150.89, 150.59, 150.46, 150.34, 150.31, 150.27, 150.22, 150.08, 149.95, 146.88, 132.37, 129.30, 129.23, 128.56, 128.41, 128.30, 128.23, 127.81, 127.15, 115.26, 114.44, 114.03, 113.66, 112.92, 112.72, 112.63, 112.14, 112.04, 111.74, 106.66, 102.04, 68.39, 67.48, 65.77, 56.69, 56.18, 56.05, 55.75, 55.71, 55.63, 55.39, 55.20, 55.12, 37.51, 32.01, 30.68, 29.91, 29.11, 29.03, 28.70, 28.51, 27.23, 25.89, 24.29, 22.78, 19.56, 14.05; IR (KBr) ν : 3415, 2936, 1688, 1626, 1500, 1466, 1400, 1296, 1213, 1048, 928, 879, 775, 705, 648 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{128}\text{H}_{155}\text{N}_4\text{O}_{26}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 2165.0950, found 2165.0958.

双[1]轮烷柱芳烃 **3b**: 黄色固体, 产率 54.6%。m.p. 140.8~142.3 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.05 (s, 2H, CH=N), 7.11 (d, $J=8.3$ Hz, 2H, ArH), 6.98 (s, 4H, ArH), 6.92 (d, $J=5.6$ Hz, 6H, ArH), 6.88 (s, 4H, ArH), 6.81 (d, $J=3.7$ Hz, 6H, ArH), 6.39 (d, $J=8.4$ Hz, 4H, ArH), 5.47 (d, $J=7.9$ Hz, 2H, NH), 4.59 (s, 4H, CH_2), 4.03 (t, $J=6.5$ Hz, 4H, CH_2), 3.90~3.67 (m, 74H, 48 OCH_3 , 26 CH_2), 2.89 (s, 2H, CH_2), 2.59 (t, $J=8.4$ Hz, 4H, CH_2), 1.87 (t, $J=8.5$ Hz, 8H, CH_2), 1.74~1.67 (m, 4H, CH_2), 1.49 (q, $J=7.4$ Hz, 4H, CH_2), 0.92 (t, $J=7.4$ Hz, 6H, CH_3), -0.04 (s, 4H, CH_2), -0.63 (s, 2H, CH_2), -0.75 (s, 2H, CH_2), -1.88 (d, $J=25.1$ Hz, 4H, CH_2), -2.24 (s, 4H, CH_2); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 168.44, 167.58, 163.68, 162.30, 150.90, 150.59, 150.46, 150.35, 150.32, 150.28, 150.23, 150.08, 149.96, 146.88, 132.31, 129.30, 129.28, 129.23, 128.55, 128.53, 128.41, 128.30, 128.23, 127.81, 127.15, 115.25, 114.43, 114.01, 113.66, 112.92, 112.73, 112.63, 112.15, 112.06, 111.87, 111.69, 106.73, 102.01, 101.92, 68.37, 67.88, 67.83, 65.78, 56.82, 56.17,

56.04, 55.75, 55.70, 55.63, 55.39, 55.19, 55.12, 37.52, 32.01, 30.71, 29.92, 29.07, 29.02, 28.70, 28.52, 27.23, 26.66, 25.90, 25.86, 24.32, 22.80, 19.56, 14.05; IR (KBr) ν : 3410, 2937, 2859, 2036, 1681, 1625, 1504, 1459, 1399, 1296, 1212, 1112, 1043, 928, 873, 845, 775, 711, 647, 546 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{130}\text{H}_{159}\text{N}_4\text{O}_{26}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 2193.1271, found 2193.1276.

双[1]轮烷柱芳烃 **3c**: 黄色固体, 产率 83.4%. m.p. 194.8~196.1 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.20 (s, 2H, OH), 7.23 (s, 2H, ArH), 7.01~6.91 (m, 14H, ArH), 6.83 (d, $J=9.8$ Hz, 4H, ArH), 6.77 (s, 4H, 2 ArH, 2 $\text{CH}=\text{N}$), 6.29~6.22 (m, 4H, ArH), 5.45 (s, 2H, NH), 4.59 (s, 4H, CH_2), 4.08 (s, 4H, CH_2), 3.83~3.73 (m, 56H, 48 OCH_3 , 8 CH_2), 3.71 (s, 6H, CH_2), 3.65 (s, 4H, CH_2), 3.58 (s, 4H, CH_2), 3.40 (s, 4H, CH_2), 2.87 (s, 2H, CH_2), 2.04 (s, 4H, CH_2), 1.80 (s, 4H, CH_2), 1.55 (dd, $J=7.6, 3.6$ Hz, 4H, CH_2), 1.00 (t, $J=7.5$ Hz, 6H, CH_3), 0.29 (d, $J=43.9$ Hz, 4H, CH_2), -0.92 (s, 4H, CH_2), -1.91 (d, $J=31.0$ Hz, 4H, CH_2); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 172.60, 167.13, 164.12, 161.56, 151.64, 150.65, 150.61, 150.51, 150.39, 150.31, 150.26, 150.18, 149.59, 147.61, 133.24, 130.76, 129.59, 128.63, 128.54, 128.17, 128.15, 128.09, 127.38, 127.30, 117.94, 114.88, 113.88, 113.78, 113.48, 113.36, 112.97, 112.83, 112.45, 111.93, 111.37, 105.33, 102.25, 70.36, 67.26, 65.70, 55.99, 55.96, 55.91, 55.81, 55.75, 55.61, 55.49, 55.40, 51.15, 36.33, 32.01, 30.48, 29.51, 29.23, 29.04, 28.42, 28.16, 25.97, 25.67, 22.75, 19.48, 14.13; IR (KBr) ν : 3415, 2940, 1685, 1624, 1502, 1460, 1399, 1299, 1213, 1112, 1045, 929, 873, 776, 707, 648 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{124}\text{H}_{147}\text{N}_4\text{O}_{26}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 2109.0346, found 2109.0337.

双[1]轮烷柱芳烃 **3d**: 黄色固体, 产率 64.3%. m.p. 168.0~170.2 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.23 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, ArH), 7.01 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.00~6.88 (m, 12H, ArH), 6.83 (d, $J=9.2$ Hz, 4H, ArH), 6.76 (dd, $J=10.0, 2.8$ Hz, 4H, ArH), 6.25 (d, $J=10.3$ Hz, 4H, ArH), 5.45 (s, 2H, NH), 4.59 (s, 3H, CH_2), 4.14 (s, 2H, CH_2), 4.01 (t, $J=6.5$ Hz, 4H, CH_2), 3.96~3.61 (m, 64H, 48 OCH_3 , 16 CH_2), 3.57 (s, 4H, CH_2), 3.39 (s, 4H, CH_2), 2.86 (s, 2H, CH_2), 1.88 (t, $J=6.9$ Hz, 4H, CH_2), 1.76 (d, $J=7.3$ Hz, 4H, CH_2), 1.60 (s, 4H, CH_2), 1.54 (dd, $J=7.5, 3.7$ Hz, 4H, CH_2), 1.00 (t, $J=7.3$ Hz, 6H, CH_3), 0.34 (s, 2H, CH_2), 0.23 (s, 2H, CH_2), -0.92 (d, $J=25.7$ Hz, 4H, CH_2), -1.90 (d, $J=35.9$ Hz, 4H, CH_2); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 172.49, 167.14, 164.23, 161.57, 151.64,

150.65, 150.56, 150.52, 150.39, 150.31, 150.27, 150.19, 149.60, 147.61, 133.20, 130.75, 130.74, 129.59, 128.63, 128.53, 128.47, 128.46, 128.19, 128.16, 128.10, 127.38, 117.90, 114.89, 113.89, 113.70, 113.53, 113.47, 113.39, 113.00, 112.83, 112.50, 112.48, 112.45, 111.94, 111.31, 105.43, 102.22, 70.34, 67.69, 65.70, 55.99, 55.96, 55.92, 55.80, 55.76, 55.57, 55.52, 55.49, 55.39, 51.22, 51.22, 36.34, 36.33, 32.00, 29.46, 29.18, 29.04, 28.40, 26.00, 25.65, 22.76, 19.47, 14.11; IR (KBr) ν : 3406, 2940, 2837, 1684, 1625, 1502, 1460, 1399, 1299, 1212, 1044, 928, 877, 776, 707, 649 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{126}\text{H}_{151}\text{N}_4\text{O}_{26}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 2137.0653, found 2137.0650.

双[1]轮烷柱芳烃 **3e**: 黄色固体, 产率 65.3%. m.p. 137.8~139.5 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.10 (s, 2H, OH), 7.22 (d, $J=8.6$ Hz, 2H, ArH), 7.00 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 6.99~6.90 (m, 12H, ArH), 6.82 (d, $J=9.5$ Hz, 4H, ArH), 6.77 (d, $J=3.0$ Hz, 4H, ArH), 6.27~6.20 (m, 4H, ArH), 5.46 (s, 2H, NH), 4.59 (s, 4H, CH_2), 4.13 (s, 2H, CH_2), 3.98 (t, $J=6.6$ Hz, 4H, CH_2), 3.87~3.66 (m, 60 H, 48 OCH_3 , 12 CH_2), 3.57 (s, 6H, CH_2), 3.38 (s, 6H, CH_2), 2.86 (s, 2H, CH_2), 1.81 (dt, $J=16.0, 8.0$ Hz, 16H, CH_2), 1.51 (dt, $J=9.2, 4.7$ Hz, 8H, CH_2), 0.99 (t, $J=7.4$ Hz, 6H, CH_3), 0.33 (s, 2H, CH_2), 0.21 (s, 2H, CH_2), -0.92 (d, $J=28.4$ Hz, 4H, CH_2), -1.92 (d, $J=32.5$ Hz, 4H, CH_2); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 172.51, 167.14, 164.30, 161.53, 151.63, 150.64, 150.51, 150.39, 150.37, 150.29, 150.25, 150.18, 149.57, 147.58, 133.16, 130.73, 129.57, 128.62, 128.53, 128.51, 128.45, 128.15, 128.08, 127.36, 127.29, 117.89, 114.86, 113.86, 113.48, 113.35, 112.95, 112.82, 112.44, 111.92, 111.24, 105.46, 102.20, 70.32, 67.85, 65.68, 55.98, 55.95, 55.90, 55.80, 55.74, 55.48, 55.39, 51.16, 36.34, 32.00, 30.47, 29.58, 29.46, 29.20, 28.39, 28.13, 26.12, 25.65, 22.75, 19.46, 14.11; IR (KBr) ν : 3406, 2936, 2857, 2480, 2035, 1682, 1625, 1503, 1458, 1398, 1298, 1212, 1112, 1043, 929, 875, 776, 711, 648, 550 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{130}\text{H}_{159}\text{N}_4\text{O}_{26}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 2193.1293, found 2193.1276.

双[1]轮烷柱芳烃 **3f**: 黄色固体, 产率 81.1%. m.p. 206.2~208.6 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.01 (s, 2H, OH), 7.18 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, ArH), 7.06~6.79 (m, 18H, ArH), 6.69 (s, 2H, ArH), 6.32 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 6.30~6.22 (m, 4H, ArH), 4.51 (s, 4H, CH_2), 4.32 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, NH), 4.17~3.22 (m, 80H, 48 OCH_3 , 32 CH_2), 2.03 (s, 4H, CH_2), 1.82 (d, $J=8.4$ Hz, 4H, CH_2), 1.58~1.53 (m, 4H, CH_2), 1.00 (t, $J=7.4$ Hz, 6H, CH_3), -

0.05~−0.20 (m, 4H, CH₂), −1.71 (s, 2H, CH₂), −1.88 (s, 2H, CH₂); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 170.35, 166.77, 163.59, 162.31, 151.46, 150.84, 150.56, 150.49, 150.21, 150.13, 149.71, 148.56, 132.93, 131.73, 129.86, 129.22, 128.55, 128.44, 128.17, 127.87, 127.78, 125.85, 118.09, 114.13, 113.95, 113.93, 113.60, 113.37, 113.21, 112.39, 112.24, 111.57, 105.50, 101.90, 70.37, 67.29, 65.95, 56.10, 55.95, 55.72, 55.61, 55.45, 55.20, 55.18, 55.02, 50.86, 36.06, 31.92, 30.08, 28.62, 28.20, 27.02, 25.97, 19.47, 14.05; IR (KBr) ν: 3407, 2934, 1685, 1627, 1499, 1465, 1399, 1296, 1213, 1045, 928, 880, 775, 705, 648 cm^{−1}; HRMS (ESI) calcd for C₁₂₂H₁₄₃N₄O₂₆ ([M+H]⁺): 2081.0058, found 2081.0024.

双[1]轮烷柱芳烃 **3g**: 黄色固体, 产率 65.2%. m.p. 154.7~156.2 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.00 (s, 2H, OH), 7.16 (d, *J*=8.6 Hz, 2H, ArH), 7.04 (d, *J*=4.8 Hz, 4H, ArH), 7.01~6.91 (m, 8H, ArH), 6.87 (s, 2H, ArH), 6.81 (d, *J*=6.8 Hz, 4H, ArH), 6.68 (s, 2H, ArH), 6.32 (s, 2H, CH=N), 6.30~6.19 (m, 4H, ArH), 4.50 (s, 4H, CH₂), 4.32 (d, *J*=8.5 Hz, 2H, NH), 4.12 (s, 2H, CH₂), 4.07~3.49 (m, 66H, 48OCH₃, 18CH₂), 3.42 (s, 6H, CH₂), 3.26 (s, 6H, CH₂), 1.84 (d, *J*=16.8 Hz, 8H, CH₂), 1.55 (q, *J*=7.5 Hz, 8H, CH₂), 1.00 (t, *J*=7.4 Hz, 6H, CH₃), −0.07~−0.21 (m, 4H, CH₂), −1.72 (s, 2H, CH₂), −1.89 (s, 2H, CH₂); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 221.34, 170.70, 166.82, 163.83, 162.29, 151.47, 150.85, 150.58, 150.51, 150.21, 150.15, 149.71, 148.55, 132.96, 131.71, 129.87, 129.22, 128.59, 128.46, 128.20, 127.86, 127.81, 126.50, 125.85, 118.10, 114.19, 113.94, 113.62, 113.40, 113.23, 112.39, 112.23, 112.18, 111.41, 106.85, 105.61, 101.90, 70.39, 67.73, 65.93, 56.16, 55.96, 55.73, 55.62, 55.48, 55.21, 55.07, 50.68, 36.06, 32.04, 31.92, 30.09, 29.19, 28.60, 28.18, 27.01, 25.99, 19.47, 14.05; IR (KBr) ν: 3391, 2935, 1681, 1627, 1499, 1465, 1399, 1297, 1213, 1045, 927, 881, 855, 774, 702, 648 cm^{−1}; HRMS (ESI) calcd for C₁₂₄H₁₄₇N₄O₂₆ ([M+H]⁺): 2109.0387, found 2109.0337.

双[1]轮烷柱芳烃 **3h**: 黄色固体, 产率 52.6%. m.p. 142.8~144.9 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 12.99 (s, 2H, OH), 7.14 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, ArH), 7.05~6.90 (m, 12H, ArH), 6.85 (s, 2H, ArH), 6.79 (d, *J*=7.7 Hz, 4H, ArH), 6.67 (s, 2H, ArH), 6.30 (s, 2H, CH=N), 6.25 (dd, *J*=8.6, 2.4 Hz, 2H, ArH), 6.20 (d, *J*=2.2 Hz, 2H, ArH), 4.49 (s, 4H, CH₂), 4.30 (d, *J*=7.7 Hz, 2H, NH), 4.10 (s, 2H, CH₂), 4.02~3.48 (m, 66H, 48OCH₃, 18CH₂), 3.41 (s,

6H, CH₂), 3.24 (s, 6H, CH₂), 1.81 (t, *J*=7.6 Hz, 8H, CH₂), 1.51 (dq, *J*=14.0, 7.3 Hz, 8H, CH₂), 1.37 (s, 8H, CH₂), 0.98 (t, *J*=7.4 Hz, 6H, CH₃), −0.15 (dd, *J*=20.0, 11.4 Hz, 4H, CH₂), −1.73 (s, 2H, CH₂), −1.90 (s, 2H, CH₂); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 170.33, 166.79, 164.30, 163.78, 163.20, 162.30, 151.45, 150.84, 150.54, 150.50, 150.19, 150.13, 149.69, 148.53, 132.86, 132.51, 131.68, 129.84, 129.21, 128.54, 128.44, 128.16, 127.84, 127.77, 126.49, 125.83, 118.02, 114.12, 113.92, 113.59, 113.36, 113.21, 112.38, 112.23, 112.12, 112.09, 111.44, 106.86, 105.64, 101.86, 101.71, 77.37, 70.34, 68.07, 67.90, 65.93, 56.11, 55.95, 55.72, 55.61, 55.44, 55.19, 55.03, 50.88, 36.09, 32.05, 31.92, 30.09, 29.58, 29.50, 29.47, 29.41, 29.36, 29.22, 29.20, 29.08, 28.63, 28.61, 28.17, 27.01, 26.12, 26.08, 26.00, 19.47, 14.06; IR (KBr) ν: 3397, 2933, 1683, 1626, 1500, 1465, 1399, 1297, 1213, 1045, 928, 880, 775, 703, 648 cm^{−1}; HRMS (ESI) calcd for C₁₂₈H₁₅₄N₄O₂₆ ([M+H]⁺): 2165.0966, found 2165.0958.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **3a~3h** 的 HRMS、¹H NMR 和 ¹³C NMR 图谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Krakowiak, K. E.; Bradshaw, J.; Zamecka-Krakiowiak, D. J. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 929.
- [2] (a) Lehn, J. M. *Science* **1993**, 260, 1762.
(b) Chen, Y.; Sun, S.; Lu, D.; Shi, Y.; Yao, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, 30, 27.
(c) He, M.; Chen, L.; Jiang, B.; Tan, H.; Yang, H. *Chin. Chem. Lett.*, **2019**, 30, 131.
- [3] Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853.
- [4] (a) Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11094.
(b) Lohmann, F.; Weigandt, J.; Valero, J.; Famulok, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10372.
(c) Fahrenbach, A. C. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 482.
(d) Fahrenbach, A. C.; Bruns, C. J.; Cao, D.; Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 1581.
(e) Weng, G.-H.; Zhu, B.; Ye, Y.; Li, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 309 (in Chinese).
(翁官欢, 朱彬, 叶杨, 李世军, 有机化学, **2015**, 35, 309.)
(f) Wang, H.; Kan, J.; Bian, B.; Chen, Q.; Tao, Z.; Xiao, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, 38, 3094 (in Chinese).
(王海燕, 阚京兰, 边炳, 陈青, 陶朱, 肖昕, 有机化学, **2018**, 38, 3094.)
(g) Huo, B.; Li, B.; Su, H.; Zeng, X.; Xu, K.; Cui, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, 39, 1990 (in Chinese).
(霍博超, 李斌, 苏杭, 曾宪强, 徐凯迪, 崔雷, 有机化学, **2019**, 39, 1990.)
- [5] (a) Amabilino, D. B.; Perez-Garcia, L. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1562.
(b) Ma, X.; Tian, H. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 70.
(c) Forgan, R. S.; Sauvage, J. P.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 5434.
(d) Dongen, S. F. M. van; Cantekin, S.; Elemans, J. A. A. W.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 99.

- (e) Xue, M.; Yang, Y.; Chi, X.; Yan, X.; Huang, F. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7398.
- [6] (a) Cao, J.; Ma, X.; Min, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3224.
(b) Leigh, D. A.; Marcos, V.; Nalbantoglu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7104.
(c) Niu, Z. B.; Gibson, H. W. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6024.
(d) Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1643.
(e) Balzani, V.; Gómez-López, M.; Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 405.
(f) Harada, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 875.
- [7] Ashton, P. R.; Goodnow, T. T.; Kaifer, A. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1396.
- [8] (a) Silvi, S.; Venturi, M.; Credi, A. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2279.
(b) Crowley, J. D.; Goldup, S. M.; Lee, A. L.; Leigh, D. A.; McBurney, R. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1530.
(c) Anelli, P. L.; Spencer, N.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131.
- [9] Tan, L. L.; Li, H.; Qiu, Y. C. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1640.
- [10] (a) Mandal, A. K.; Gangopadhyay, M.; Das, A. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 663.
(b) Qu, D. H.; Wang, Q. C.; Zhang, Q. W.; Ma, X.; Tian, H. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7543.
- [11] Wang, Y.; Tian, Y.; Chen, Y. Z. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7991.
- [12] Ma, L.; Wang, S.; Li, C. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2405.
- [13] Wu, D.; Li, Y.; Shen, J. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8198.
- [14] (a) Liu, Y.; Chipot, C.; Shao, X.; Cai, W. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 19380.
(b) Li, H.; Li, X.; Ågren, H.; Qu, D. H. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4940.
(c) Cao, J.; Ma, X.; Min, M.; Cao, T.; Wu, S.; Tian, H. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3224.
(d) Li, H.; Zhang, J. N.; Zhou, W.; Zhang, H.; Zhang, Q.; Qu, D. H.; Tian, H. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3070.
(e) Yamauchi, K.; Miyawaki, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1284.
(f) Miyawaki, A.; Kuad, P.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17062.
(g) Liu, Y.; Yang, Z. X.; Chen, Y. J. *Org. Chem.* **2008**, *73*, 5298.
(h) Franchi, P.; Fani, M.; Mezzina, E.; Lucarini, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 190.
(i) Hiratani, K.; Kaneyama, M.; Nagawa, Y.; Koyama, E.; Kanesato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13568.
- [15] (a) Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T. A.; Nakamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 50223.
(b) Cao, D.; Kou, Y.; Liang, J.; Chen, Z.; Wang, L.; Meier, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9721.
(c) Xue, M.; Yang, Y.; Chi, X.; Zhang, Z.; Huang, F. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1294.
(d) Cragg, P. J.; Sharma, K. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 597.
(e) Ogoshi, T.; Yamagishi, T. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4776.
(f) Strutt, N. L.; Zhang, H.; Schneebeli, S. T.; Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2631.
(g) Yue, S.; Zhou, Y.; 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.)
- [16] (a) Li, C.; Chen, S.; Li, J.; Han, K.; Xu, M.; Hu, B.; Yu, Y.; Jia, X. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11294.
(b) Hu, X. B.; Chen, Z.; Chen, L.; Zhang, L.; Hou, J. L.; Li, Z. T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10999.
(c) Hu, X. Y.; Wu, X.; Duan, Q.; Xiao, T.; Lin, C.; Wang, L. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4826.
(d) Xu, J. F.; Chen, Y. Z.; Wu, L. Z.; Tung, C. H.; Yang, Q. Z. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 6148.
- (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) Yang, Y. W.; Cao, D. *Chin. J. Chem.* **2015**, *33*, 303.
(g) 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.)
- [17] (a) Zhang, Z.; Luo, Y.; Chen, J.; Dong, S.; Yu, Y.; Ma, Z.; Huang, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *123*, 1433.
(b) Hu, X. B.; Chen, Z.; Tang, G.; Hou, J. L.; Li, Z. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8384.
(c) Chen, L.; Si, W.; Zhang, L.; Tang, G.; Li, Z. T.; Hou, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2152.
(d) Cao, Y.; Hu, X. Y.; Li, Y.; Zou, X.; Xiong, S.; Lin, C.; Shen, Y. Z.; Wang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10762.
(e) Chen, H.; Fan, J.; Hu, X.; Ma, J.; Wang, S.; Li, J.; Yu, Y.; Jia, X.; Li, C. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 197.
(f) Chen, R.; Jiang, H.; Gu, H.; Zhou, Q.; Wu, J.; Chen, D.; Zhang, J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12220.
(g) Wu, X.; Duan, Q.; Ni, M.; Hu, X.; Wang, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 437 (in Chinese).
(吴旋, 段群鹏, 倪梦飞, 胡晓玉, 王乐勇, 有机化学, **2014**, *34*, 437.)
- [18] (a) Zhang, Z.; Xia, B.; Han, C.; Yu, Y.; Huang, F. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3285.
(b) Li, C.; Zhao, L.; Li, J.; Ding, X.; Chen, S.; Zhang, Q.; Yu, Y.; Jia, X. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9016.
(c) Zhang, H.; Liu, Z.; Liu, F.; Hao, A. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 219.
(d) Zhang, H.; Zhao, Y. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16862.
(e) Wang, Y.; Xu, J. F.; Chen, Y. Z.; Niu, L. Y.; Wu, L. Z.; Tung, C. H.; Yang, Q. Z. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7001.
(f) Wang, Y.; Ping, G.; Li, C. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9858.
(g) Jiang, S.; Han, Y.; Sun, J.; Yan, C. G. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 5107.
(h) Sun, Y.; Fu, W.; Chen, C.; Wang, J.; Yao, Y. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3725.
- [19] Ogoshi, T.; Demachi, K.; Kitajima, K.; Yamagishi, T. A. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7164.
- [20] Chen, Y.; Cao, D.; Wang, L.; He, M.; Zhou, L.; Schollmeyer, D.; Meier, H. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7064.
- [21] Xia, B. Y.; Xue, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1021.
- [22] Cheng, M.; Wang, Q.; Cao, Y. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 4133.
- [23] Sun, C. L.; Xu, J. F.; Chen, Y. Z. *Chin. Chem. Lett.* **2015**, *26*, 843.
- [24] Li, S. H.; Zhang, H. Y.; Xu, X.; Liu, Y. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7590.
- [25] (a) Han, Y.; Huo, G. F.; Sun, J.; Xie, Y. J.; Yan, C. G.; Zhao, Y.; Wu, X.; Lin, C.; Wang, L.; *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 28748.
(b) Han, Y.; Huo, G. F.; Sun, J.; Yan, C. G.; Lu, Y.; Lin, C.; Wang, L. *Supramol. Chem.* **2017**, *29*, 547.
- [26] Cheng, M.; Wang, Q.; Cao, Y.; Pan, Y.; Yang, Z.; Jiang, J.; Wang, L. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 4133.
- [27] Zhao, L.-L.; Han, Y.; Yan, C.-G. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, doi: 10.1016/j.ccl.2019.04.024.
- [28] Cerrada, L.; Pinol, M.; Serrano, L. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 2603.
- [29] (a) Huo, G. F.; Han, Y.; Sun, J. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2016**, *86*, 231.
(b) Jiang, S.; Han, Y.; Sun, J. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 5107.
(c) Yin, C. B.; Han, Y.; Huo, G. F. *Chin. Chem. Lett.* **2017**, *28*, 431.
(d) Jiang, S.; Han, Y.; Cheng, M. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 7603.
(e) Han, Y.; Xu, L. M.; Nie, C. Y. *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 1660.

(Li, L.; Fan, Y.)