



1,4-二甲氧基柱[5]芳烃醌类的环氧衍生化

王 杰, 薛 敏

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 为了扩大柱[5]芳烃衍生类型, 扩展其在主客体化学与分子器件等领域的潜在应用, 以 1,4-二甲氧基柱[3]芳烃[2]醌(或 1,4-二甲氧基柱[4]芳烃[1]醌)为原料, 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯和过氧化叔丁醇为催化剂, 制备环氧化醌类柱[5]芳烃, 并采用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、高分辨质谱和 X-射线衍射测试其结构性质。结果表明: 合成反应条件温和, 收率较高, 收率分别为 81% 和 42%; ^1H NMR 实验和 X-射线衍射法表明, 与 1,4-二甲氧基柱[4]芳烃[1]醌相比, 环氧化柱[4]芳烃[1]醌结构中一个对苯二甲醚单元空间位置发生约为 90° 偏转; 而 ^1H NMR 数据和结构模拟图表明, 环氧化柱[3]芳烃[2]醌中对苯二甲醚单元并未有偏转, 成规整的柱型空腔。柱[5]芳烃衍生物及其结构信息为进一步构筑柱[5]芳烃高级组装体奠定基础。

关键词: 柱[5]芳烃; 环氧化; X-射线衍射; 柱型空腔

中图分类号: O6225.46

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0127-07

Epoxidation of 1,4-dimethoxypillar[5]arenequinones

WANG Jie, XUE Min

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To expand derived types of pillar[5]arenes and extend its potential application in host-guest chemistry and molecular device fields, 1,4-dimethoxypillar[3]arene[2]quinone (or 1,4-dimethoxypillar[4]arene[1]quinone) was used as the raw material, and 1,8-diazabicyclo 11 carbon-7 alkenetert butyl hydroperoxide was used as the catalyst to prepare epoxidation quinones pillar[5]arenes. Their structures were investigated by ^1H NMR, ^{13}C NMR, HRMS and X-ray crystallography. The results show that, the synthetic reaction conditions are mild, and the yield is high, 81% and 42%, respectively. ^1H NMR experiment and X-ray diffraction method indicate that, compared with 1,4-dimethoxypillar[4]arene[1]quinone, space position of one dimethoxybenzene unit in epoxidation pillar [4]arene[1]quinone structure rotated about 90° . ^1H NMR data and structural simulation diagram show that, dimethoxybenzene unit in epoxidation pillar [3]arene[2]quinone do not rotate, and present the regular columnar cavity. Pillar [5]arene derivative and its structural information lay the foundation for further constructing advanced assembly of pillar [5]arene.

Key words: pillar[5]arenes; epoxidation; X-ray diffraction; columnar cavity

0 引 言

大环主体分子的构筑和功能化是当前超分子化学领域的难点和热点,冠醚、环糊精、杯芳烃和葫芦

脲等环状分子的出现促进主客体化学研究和分子机器等领域的飞速发展^[1],大环主体分子的衍生化对于扩展其识别行为及构筑更高级的超分子组装体具有重要的意义。

收稿日期: 2018-01-26 网络出版日期: 2018-06-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21772178);浙江理工大学科研启动基金;浙江理工大学 521 人才培养计划

作者简介: 王 杰(1990-),男,山西朔州人,硕士研究生,主要从事超分子化学方面的研究。

通信作者: 薛 敏, E-mail: minxue@zstu.edu.cn

Ogoshi 等^[2]报道新型大环柱[5]芳烃的合成, 1,4-二甲氧基苯和多聚甲醛在三氟化硼乙醚催化下, 在 1,2-二氯乙烷中形成带有十个甲氧基的五边形环状化合物, 且晶体结构为柱状, 称为 1,4-二甲氧柱[5]芳烃(1,4-dimethoxypillar[5]arene, DMP[5])。柱芳烃由于合成便捷、易于衍生化和柱状结构等特点, 成为一类新颖大环主体并得到化学家的广泛关注, 并且柱芳烃主客体化学性质以及自组装体系取得飞速发展, 使得该类化合物在构筑高级互锁结构、分子器件、光电传感、药物释放等领域都有着潜在的应用前景^[3-7]。

柱芳烃的合成及其功能化为后续构筑高级组装体和超分子器件等应用奠定基础, 柱芳烃已经发展为一个庞大的家族, 从柱[5]芳烃至柱[15]芳烃相继出现^[8]。柱[5]芳烃是柱芳烃家族里最小的一员, 其合成收率最高, 衍生物最为广泛, 柱[5]芳烃衍生化一方面从单体出发, 在单体上引入各种官能团, 再直接成环制备官能化柱[5]芳烃^[9], 单体种类不同可以衍生出部分官能化或者全官能化柱[5]芳烃, 并且简单衍生化的柱[5]芳烃可以继续进一步官能团化^[10]。

柱[5]芳烃衍生化位点理论上有三处^[11-20]: 酚羟基位点、柱芳烃苯环、亚甲基桥碳。到目前为止, 亚甲基桥碳位点还未有衍生化报道; 大部分衍生化主要集中在酚羟基位点上^[11-12], 柱[5]芳烃酚羟基位点可进行全衍生化和部分衍生化, 衍生基团也丰富多样^[13], 如烷氧基柱[5]芳烃可进一步修饰得到羧酸盐水溶性柱[5]芳烃, 拓宽柱[5]芳烃的应用范围^[14], 十溴代柱[5]芳烃可以和三甲胺反应制备出带正电荷的阳离子型柱[5]芳烃^[15], 十酯基柱[5]芳烃经过溴化、叠氮化和氢化还原等反应可得到十氨基中性水溶性柱[5]芳烃^[16], Hu 等^[17]将十酯基柱[5]芳烃经多步衍生化得到空腔扩展的酰肼类柱[5]芳烃, 并应用于单分子跨膜通道, Zhang 等^[18]将脲基引入单衍生化柱[5]芳烃, 制备第一个基于柱[5]芳烃的[c2]维菊链互锁结构, 在氘代氯仿中这种互锁结构处于收缩状态, 加入氘代二甲基亚砷则使互锁结构伸长, 构筑“分子弹簧”。Stoddart 等^[19]在柱[5]芳烃一个苯环的酚羟基邻位衍生两个氨基, 进而制备刚性柱[5]芳烃寡聚体, 此外, 柱[5]芳烃对苯二甲醚单元可以进行氧化形成柱[5]芳烃醌类衍生物^[20], 本课题组通过调整氧化剂的用量选择性氧化制备一系列柱[m]芳烃[n]醌类衍生物^[13, 21-22]。

到目前为止, 柱[5]芳烃芳环位点衍生化非常少见, 而芳环官能团化有望改变柱[5]芳烃的结构和性

质, 为其潜在应用增加新的可能性。为丰富柱[5]芳烃衍生化类型, 本文对柱[4]芳烃[1]醌(DMP[4]A[1]Q)和柱[3]芳烃[2]醌(DMP[3]A[2]Q)进一步环氧化, 并分析环氧化柱[5]芳烃衍生物在结构和性质上的变化。

1 实验部分

1.1 仪器、原料与试剂

WRX-4 显微熔点仪(上海易测仪器设备有限公司); Bruker Avance II DMX 400 核磁共振仪(布鲁克科技有限公司), 四甲基硅烷; Bruker Daltonics Apex III FT-ICR 质谱系统(Billerica, MA, USA); Bruker APEXDUO 型 X 光单晶衍射仪(布鲁克科技有限公司)。实验所用原料及试剂均为分析纯或化学纯, 具体如下: 四甲基硅烷、对苯二甲醚、多聚甲醛、三氟化硼乙醚溶液、硝酸铈铵、1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯、过氧化叔丁醇、无水硫酸钠、氯化钠、二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、四氢呋喃、丙酮和甲醇等。

1.2 环氧化醌类柱[5]芳烃的合成

本文以 1,4-二甲氧基苯和多聚甲醛为原料, 在三氟化硼乙醚催化下, 于 1,2-二氯乙烷中合成 1,4-二甲氧柱[5]芳烃; 并以硝酸铈铵为氧化剂进行选择氧化, 获得化合物柱[4]芳烃[1]醌(DMP[4]A[1]Q)和柱[3]芳烃[2]醌(DMP[3]A[2]Q)。以 DMP[4]A[1]Q 或 DMP[3]A[2]Q 为前驱体, 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)和过氧化叔丁醇为催化剂, 在二氯甲烷中进一步氧化, 合成环氧化柱[5]芳烃衍生物 1 或 2。化合物柱[4]芳烃[1]醌和柱[3]芳烃[2]醌的合成路线如图 1 所示。具体方法为: 在对苯二甲醚(1.40 g, 10.00 mmol)的 1,2-二氯乙烷溶液(50.00 mL)中, 加入多聚甲醛(0.93 g, 30.00 mmol), 搅拌至分散均匀, 再加入三氟化硼乙醚溶液(1.25 mL, 10.00 mmol), 常温下搅拌 30 min, 加入甲醇淬灭反应。过滤, 将滤液减压蒸馏, 使用氯仿丙酮(1:1)重结晶, 得到白色固体 DMP[5]。在 250.00 mL 的圆底烧瓶中加入 DMP[5](2.10 g, 3.00 mmol)及 THF(100.00 mL), 搅拌下逐滴加入 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (4.90 g, 9.00 mmol)的水溶液。反应物在室温下搅拌 12 h。除去有机溶剂, 并用二氯甲烷(20.00 mL \times 3)萃取水层。合并有机相, 用水和饱和 NaCl 溶液洗涤, 并用无水硫酸钠干燥。过滤并蒸干溶剂后, 将残余物通过柱色谱分离纯化(石油醚/二氯甲烷为 4:1), 得到 0.91 g 红色固体 DMP[4]A[1]Q 和 0.33 g 红色固体 DMP[3]A[2]Q。

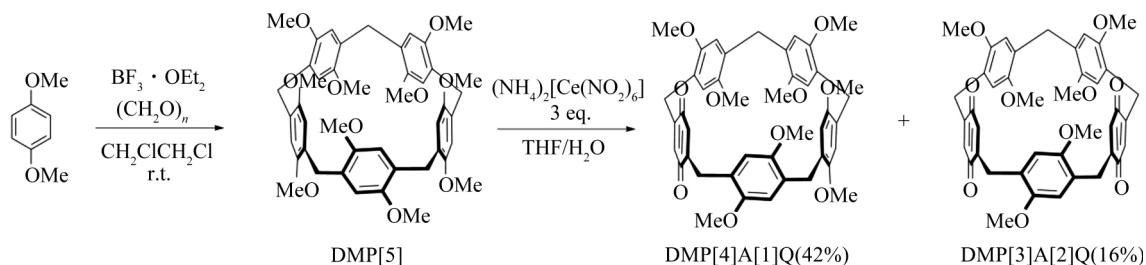


图 1 化合物柱[4]芳烃[1]酐和柱[3]芳烃[2]酐的合成路线

1.2.1 化合物单酐环氧化柱[5]芳烃 1 的合成

取化合物 DMP[4]A[1]Q(0.30 g, 0.41 mmol) 溶于干燥的二氯甲烷(5.00 mL)中, 冰浴搅拌, 再加入 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU, 0.75 mL, 9.80 mmol)和过氧化叔丁醇(*t*-BuOOH, 1.10 mL, 9.80 mmol)的干燥二氯甲烷(5.00 mL)溶液, 将反应液冰浴搅拌 6 h。停止反应, 反应液放置至室

温, 减压条件下蒸除溶剂; 残留物溶于 50.00 mL 二氯甲烷中, 用 50.00 mL 3 M 的盐酸洗涤 3 次; 萃取分液, 有机层使用无水硫酸钠干燥后过滤, 将滤液减压蒸馏。固体混合物用硅胶柱分离, 洗脱剂为二氯甲烷/石油醚(1:1), 最终得到 0.25 g 白色固体 1。单酐环氧化柱[5]芳烃 1 的合成路线如图 2 所示。

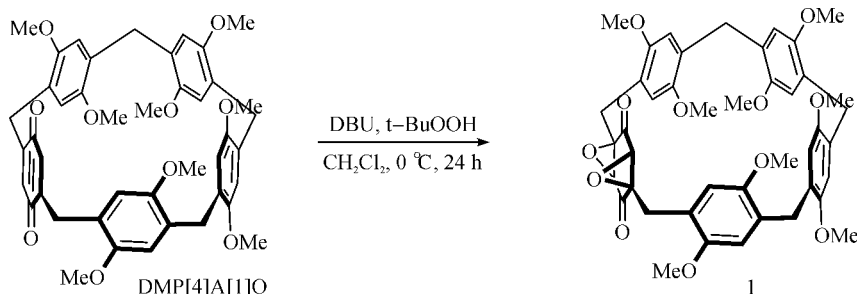


图 2 目标化合物 1 的合成路线

1.2.2 化合物双酐环氧化柱[5]芳烃 2 的合成

取化合物 DMP[3]A[2]Q(0.55 g, 0.80 mmol) 溶于干燥的二氯甲烷(5.00 mL)中, 冰浴搅拌, 再加入 DBU(1.50 mL, 19.00 mmol)和 *t*-BuOOH(2.20 mL, 19.00 mmol)的干燥二氯甲烷(5.00 mL)溶液, 将反应液冰浴搅拌 3 h。停止反应, 反应液放置至室温,

减压条件下蒸除溶剂; 残留物溶于 50.00 mL 二氯甲烷中, 再用 50.00 mL 3 mol/L 的盐酸洗涤 3 次; 萃取分液, 有机层使用无水硫酸钠干燥后过滤, 将滤液减压蒸馏。固体混合物用硅胶柱分离, 洗脱剂为二氯甲烷/石油醚(1:1), 最终得到 0.25 g 产物 2。双酐环氧化柱[5]芳烃 2 如图 3 所示。

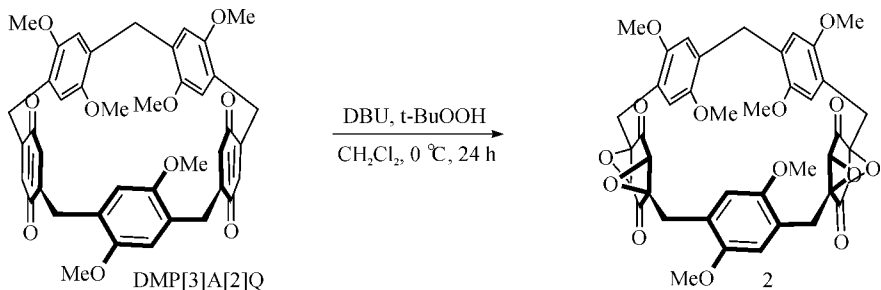


图 3 目标化合物 2 的合成路线

2 结果与讨论

2.1 环氧化酐类柱[5]芳烃的结构表征与合成收率影响因素

按照缺电子烯烃的环氧化方法^[23], 本文以 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯做碱、过氧化叔丁醇为氧化

剂进行柱[5]芳烃酐类物质的环氧化, 并对目标产物进行熔点、一维核磁氢谱和碳谱与高分辨质谱结构表征。结果表明: 环氧化单酐柱[5]芳烃 1 的收率为 81%, 熔点 M. p. 大于 300 °C。一维核磁氢谱¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 室温)数据 δ : 2.41(d, *J* = 14.80 Hz, 2H), 3.01(s, 6H), 3.66~3.69(m, 4H),

3.74(s, 6H), 3.78~3.91(m, 18H), 6.21(s, 2H), 6.77(s, 2H), 6.78(s, 2H), 6.91(s, 2H), 一维核磁碳谱¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃, 室温)数据 δ: 28.8, 29.7, 30.0, 32.2, 54.6, 55.8, 55.9, 56.0, 56.0, 63.3, 65.7, 112.6, 113.5, 114.1, 114.3, 114.6, 120.2, 126.5, 128.2, 129.7, 129.8, 150.5, 150.7, 150.8, 150.9, 151.2, 196.5。高分辨质谱 HRMS 数据为: m/z 计算值[M + H⁺]₄₃H₄₄O₁₂H⁺: 753.2911; 实验值: 753.2926。环氧化双醌柱[5]芳烃 **2** 的收率为 42%, 熔点 M.p. 大于 300 °C。一维核磁氢谱¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 室温)数据 δ: 2.43(d, J = 14.44 Hz, 2H), 2.53(d, J = 13.96 Hz, 2H), 3.54~3.61(m, 16H), 3.81(s, 2H), 3.83(s, 6H), 3.88(s, 2H), 3.90(s, 2H), 6.77(s, 2H), 6.78(s, 2H), 6.95(s, 2H)。一维核磁碳谱¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 室温)数据 δ: 30.0, 30.8, 31.6, 55.4, 55.4, 55.9, 62.5, 63.2, 65.6, 66.4, 113.6, 114.8, 115.6, 121.0, 122.5, 129.1, 151.0, 151.1, 151.3, 196.6, 197.0。高分辨质谱 HRMS 数据为: m/z 计算值[M + H⁺]₄₁H₃₈O₁₄H⁺: 755.2340, 实验值: 755.2348。

表 1 为不同条件下柱[4]芳烃[1]醌的环氧化收率, 序列 1~4 分析催化剂 DBU 和 *t*-BuOOH 量对反应的影响, 结果表明当 DBU 和 *t*-BuOOH 为 24 当量时, 反应收率最高, 再增加催化剂用量, 收率基本没有变化; 序列 5~8 为溶剂对反应的影响, 干燥的二氯甲烷做溶剂, 反应收率最高, 氯仿次之, 而使

用极性溶剂 THF 和 CH₃CN 时, 反应收率很低。温度对反应也有一定影响, 0 °C 条件下收率最高, 常温时副产物增多, 收率下降; 反应时间对收率影响较小, 当反应液由红色变为无色时, 柱[4]芳烃[1]醌反应完全, 停止反应即可(结果未显示)。化合物 **2** 的合成条件与化合物 **1** 类似, 两个对苯醌单元增加反应复杂度, 收率相对较低。

表 1 不同条件下化合物 1 的收率

序列	催化剂用量/当量		溶剂	收率/%
	DBU	<i>t</i> -BuOOH		
1	6	6	CH ₂ Cl ₂	43
2	12	12	CH ₂ Cl ₂	60
3	24	24	CH ₂ Cl ₂	81
4	30	30	CH ₂ Cl ₂	80
5	24	24	CHCl ₃	75
6	24	24	<i>n</i> -Hexane	70
7	24	24	THF	23
8	24	24	CH ₃ CN	18

2.2 环氧化醌类柱[5]芳烃在溶液中的构象研究

以氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂, 在四支核磁管中分别配制 0.50 mL 的 DMP[4]A[1]Q、**1**、DMP[3]A[2]Q 和 **2** 的溶液(浓度均为 5.00 mmol/L), 本文通过一维核磁氢谱分析环氧化醌类柱[5]芳烃 **1** 和 **2** 在溶液中的构象, 结果如图 4 所示。由图 4 可知: 与 DMP[4]A[1]Q 相比, 化合物 **1** 中与环氧化对苯二醌相连的桥连碳氢质子裂分为两个峰, 分别为 H^a 的 δ(化学位移)为 2.41 和 H^b 的 δ 为 3.66, 其原

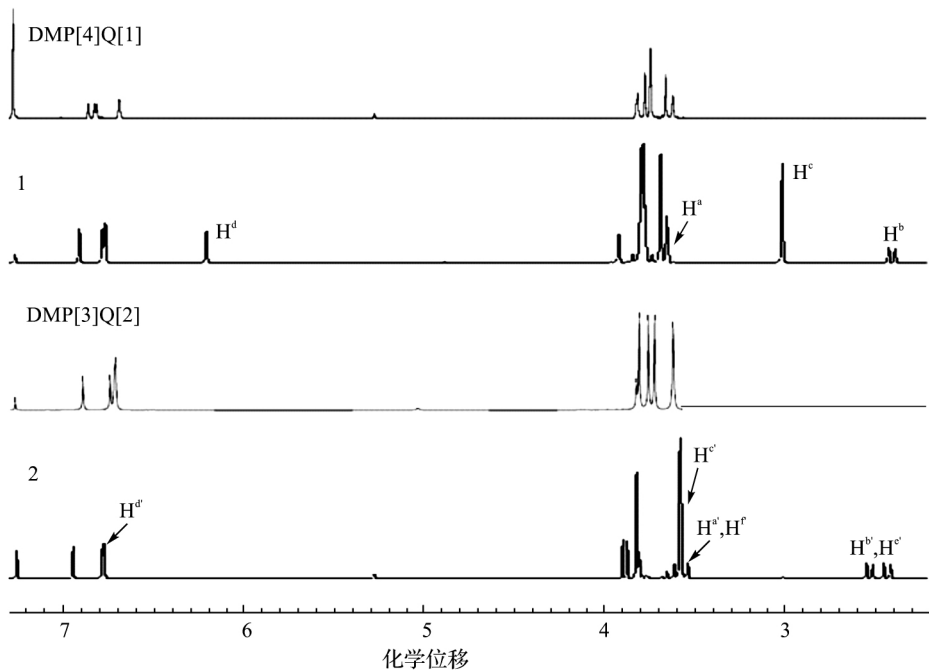


图 4 4 种化合物的一维核磁氢谱图

因可能是对苯二酐环氧化限制 H^a 和 H^b 质子运动, 导致磁场环境不同; 与环氧化对苯二酐相邻的一个对苯二甲醚片段上甲氧基氢质子 H^c 和苯环氢质子 H^d 的化学位移明显向高场移动。图 5 中化合物 1 的立体图的显示表明 H^c 和 H^d 处于柱[5]芳烃其他芳环屏蔽区, 由此推测, H^c 和 H^d 所在苯环平面与柱状空腔轴向垂直, 与 DMP[4]A[1]Q 中五个芳环片段平行于柱状空腔轴向的构象不同。化合物 2, 与环氧化对苯二酐相连的桥连碳氢质子 $H^{a'}$ 和 $H^{b'}$ 、 $H^{c'}$ 和 $H^{d'}$ 也裂分为两个峰, 原因与化合物 1 类似, 两个环氧化基团限制相邻桥连碳氢质子的运动; 化合物 2 中与环氧化对苯二酐相邻的对苯二甲醚片段上甲氧基氢质子 H^c 和苯环氢质子 H^d 的化学位移未见明显移动, 表明 $H^{c'}$ 和 $H^{d'}$ 不在其他芳环屏蔽区, 推测 $H^{c'}$ 和 $H^{d'}$ 所在苯环平面与柱状空腔轴向平行(图 5), 与 DMP[3]A[2]Q^[13] 中五个芳环片段平行于柱状空腔轴向的构象相同。

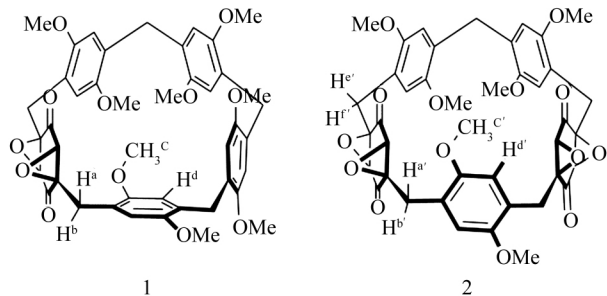


图 5 化合物 1 和 2 的立体结构图

2.3 化合物 1 在固态下的构象研究

柱[5]芳烃的单晶结构已见报道^[2], 1,4-二甲氧柱[5]芳烃的单晶结构表明, 五个对苯二甲醚单元由桥连碳连接围绕成非常规整的五边形柱状结构, 两个桥碳之间的夹角约为 $107^{\circ}9'$, 非常接近于正五边形的内角 108° 。芳环所在平面均与柱状空腔的轴向平行, 形成高级对称结构。为研究化合物 1 和 2 在固态下的构象, 培养单晶必不可少。将甲醇缓慢挥发至化合物 1 或 2 的氯仿溶液中, 得到化合物 1 和 2 的单晶。化合物 2 的晶体呈针状, X-射线衍射实验未能解析, 化合物 1 的晶体呈平行六面体状, 通过 X-射线衍射实验成功解析, 化合物 1 单晶数据为: 无色, $C_{43}H_{44}O_{12}$, 分子量: 752.78, 单斜, 空间群 $P1\ 21/c\ 1$, $a=15.8028(8)\text{ \AA}$, $b=12.9094(7)\text{ \AA}$, $c=37.769(2)\text{ \AA}$, $\alpha=90.00$, $\beta=97.686(5)$, $\gamma=90.00$, $V=7635.8(7)\text{ \AA}^3$, $Z=8$, $D_c=1.310\text{ g/cm}^3$, $T=170(2)\text{ K}$, $\mu=0.096\text{ mm}$, $F(000)=3184$, $R_1=0.1853$, $wR_2=0.2881$, $R_1=0.1558$, $wR_2=0.3023[I>2(I)]$, CCDC: 1493788。

X-射线衍射实验呈现出化合物 1 在固态下的构象如图 6 所示, 由图 6 可知, 四个对苯二甲醚片段和环氧化对苯二酐单元由五个碳原子桥连围成柱状空腔, 其中三个对苯二甲醚片段和环氧化对苯二酐单元所在平面与空腔轴向平行, 而与环氧化对苯二酐单元相邻的一个对苯二甲醚片段与柱状空腔轴向近乎垂直, 与一维核磁氢谱结果一致, 垂直于轴向的芳环上一个甲氧基氢质子和苯环氢质子处于空腔内部, 受到其他三个芳环的屏蔽作用, 导致化学位移向高场移动。

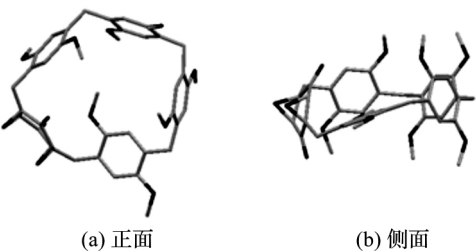


图 6 化合物 1 的单晶结构

注: 灰色表示碳原子, 黑色表示氧原子, 氢原子略去。

将化合物 1 的晶体结构参数与已知的 DMP[5]和 DMP[4]A[1]Q 的晶体结构参数相比较, 结果如表 2 所示, 由表 2 可知, 3 种化合物的五边形的边长变化很小(DMP[5]平均为 0.584 nm , DMP[4]A[1]Q 平均为 0.585 nm , 化合物 1 平均为 0.586 nm), 而五边形的夹角 DMP[5]平均为 $107^{\circ}9'$, DMP[4]A[1]Q 平均为 $107^{\circ}9'$, 化合物 1 平均为 $113^{\circ}2'$ 。因此 1,4-二甲氧柱[5]芳烃在氧化为柱[5]芳烃单酐后, 柱状空腔非常对称, 大小和构象近似相同, 而环氧化后, 化合物 1 由于一个芳环片段空间位置发生变化, 使得五边形夹角改变较大, 形状更加不对称。

表 2 1,4-二甲氧柱[5]芳烃、柱[4]芳烃[1]酐和 1 的单晶衍生数据

化合物	A/nm	$\alpha/(^{\circ})$
1,4-二甲氧柱[5]芳烃	0.584	107.9
柱[4]芳烃[1]酐	0.585	107.9
化合物 1	0.586	113.2

注: A 为柱[5]芳烃五边形空腔的边长, α 为五边形顶角角度。

化合物 2 的结构通过 MM2 模拟图结果如图 7 所示, 三个对苯二甲醚片段和两个环氧化对苯二酐单元所在平面与柱状空腔轴向平行, 结构较对称, 这与一维核磁氢谱结果一致。

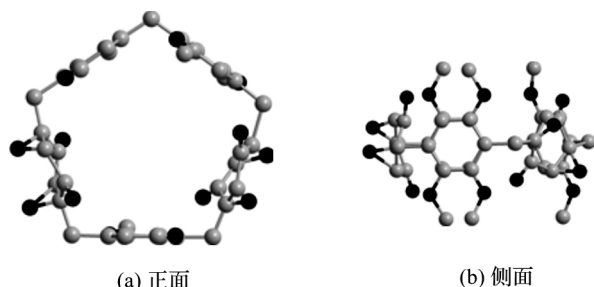


图7 化合物2的MM2结构模拟图

注:灰色表示碳原子,黑色表示氧原子,为了清晰可见,氢原子略去。

3 结 论

本文通过制备环氧化酐类柱[5]芳烃衍生物并研究其结构性质,扩展了柱[5]芳烃衍生物类型,为主客体识别研究和高级组装体制备奠定了基础。本文的主要结果如下:

a) 以1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯做碱、过氧化叔丁醇为氧化剂,成功合成环氧化柱[4]芳烃[1]酐**1**和环氧化柱[3]芳烃[2]酐**2**,收率分别为81%和42%。

b) 一维核磁氢谱和X-射线衍射实验表明,化合物**1**的一个对苯二甲醚所在平面与空腔轴向垂直,位于空腔内部的甲氧基质子和苯环氢质子峰化学位移明显向高场移动。

c) 一维核磁氢谱和MM2结构模拟图表明,化合物**2**围成五边形柱状空腔的单元均与轴向平行,结构较对称。

参考文献:

- [1] Zhu X Z, Chen C F. A highly efficient approach to [4] pseudocatenanes by threefold metathesis reactions of a triptycene-based tris[2]pseudorotaxane[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127 (38): 13158-13159.
- [2] Ogoshi T, Kanai S, Fujinami S, et al. Para-bridged symmetrical pillar[5]arenes: Their lewis acid catalyzed synthesis and host-guest property[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(15): 5022-5023.
- [3] Ogoshi T, Yamagishi T, Nakamoto Y. Pillar-shaped macrocyclic hosts pillar[n]arenes: New key players for supramolecular chemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(14): 7937-8002.
- [4] Jie K, Liu M, Huang F, et al. Styrene purification by guest-induced restructuring of pillar[6]arene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139 (8): 2908-2911.
- [5] Cao D, Kou Y, Liang J, et al. A facile and efficient preparation of pillararenes and a pillarquinone[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48 (51): 9721-9723.
- [6] Yao J, Wu W, Yang C, et al. Temperature-driven planar chirality switching of a pillar [5] arene-based molecular universal joint[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(24): 6869-6873.
- [7] Li H, Chen D X, Yang Y W, et al. Viologen-mediated assembly of and sensing with carboxylatopillar[5]arene-modified gold nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1570-1576.
- [8] Ogoshi T, Ueshima N, Sakakibara F, et al. Conversion from pillar [5] arene to pillar [6-15] arenes by ring expansion and encapsulation of C₆₀ by pillar[n]arenes with nanosize cavities[J]. *Organic Letters*, 2014, 16 (11): 2896-2899.
- [9] Yao Y, Xue M, Huang F, et al. A new water-soluble pillar [5] arene: Synthesis and application in the preparation of gold nanoparticles[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(52): 6505-6507.
- [10] Hu X B, Chen L, Hou J L, et al. Pillar [5] arene decaamine: Synthesis, encapsulation of very long linear diacids and formation of ion pair-stopped [2]rotaxanes [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47 (16): 4694-4696.
- [11] Shu X, Chen W, Li C, et al. Novel binding regioselectivity in the interpenetration of a non-symmetric axle into a non-symmetric pillar [5] arene wheel[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(37): 4820-4823.
- [12] Ni M, Lin C, Wang L, et al. Dramatically promoted swelling of a hydrogel by pillar[6]arene-ferrocene complexation with multistimuli responsiveness[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138 (20): 6643-6649.
- [13] Pan M, Xue M. Selective preparation of isomeric tetrahydroxypillar[5]arenes and pillar[3]arene[2]quinones[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2013(22): 4787-4793.
- [14] Li C, Ma J, Zhao L, et al. Molecular selective binding of basic amino acids by a water-soluble pillar[5]arene [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49 (19): 1924-1926.
- [15] Ma Y, Ji X, Huang F, et al. A cationic water-soluble pillar[5]arene: Synthesis and host-guest complexation with sodium 1-octanesulfonate[J]. *Chemical Communications*,

- 2011, 47(45): 12340-12342.
- [16] Hu X B, Chen L, Hou J L, et al. Pillar[5]arene decaamine: Synthesis, encapsulation of very long linear diacids and formation of ion pair-stopped [2]rotaxanes [J]. Chemical Communications, 2011, 47 (16): 4694-4696.
- [17] Hu X B, Chen J, Hou J L, et al. Single-molecular artificial transmembrane water channels[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134 (20): 8384-8387.
- [18] Zhang Z, Han C, Huang F, et al. A solvent-driven molecular spring[J]. Chemical Science, 2012, 3(10): 3026-3031.
- [19] Strutt N L, Zhang H, Stoddart J F, et al. Amino-functionalized pillar[5]arene[J]. Chemistry-A European Journal, 2014, 20(35): 10996-11004.
- [20] Han C, Zhang Z, Huang F, et al. Syntheses of a pillar [4]arene[1]quinone and a difunctionalized pillar[5]arene by partial oxidation[J]. Chemical Communications, 2012, 48(79): 9876-9878.
- [21] Pan M, Xue M. A pillar[2]arene[3]hydroquinone which can selfassemble to form a molecular zipper in the solid state[J]. RSC Advances, 2013, 3 (43): 20287-20290.
- [22] Pan M, Xue M. Pillar[5]arene derivatives with three different kinds of repeating units: First examples, crystal structures and selective preparation[J]. RSC Advances, 2014, 4(1): 260-263.
- [23] Yadav V K, Kapoor K K. 1, 8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene: a remarkable base in the epoxidation of α , β -unsaturated- δ -lactones and other enones with anhydrous t-BuOOH[J]. Tetrahedron, 1995, 51(31): 8573-8584.

(责任编辑: 廖乾生)