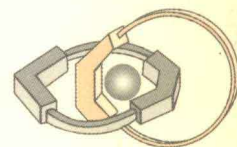


中国化学会全国 **第十一届大环
第三届超分子** 化学学术讨论会

大环化学和超分子化学 研究进展 论文选集



论文集编审委员会编

Progress in Macrocyclic and Supramolecular
Chemistry



2002 西安

西北大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

大环化学和超分子化学研究进展/史真, 唐宗董主编. —西安: 西北大学出版社, 2002.8

ISBN 7-5604-1776-0

I. 大… II. 唐… III. ①大环化合物-学术会议-文集
②超分子结构-化学-学术会议-文集 IV. 06-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 061562 号

大环化学和超分子化学研究进展

论文集编审委员会 编

西北大学出版社出版发行

(西北大学校内 邮编 710069 电话 8302590)

新华书店经销 陕西乾兴印刷厂印刷

880 毫米 × 1194 毫米 1/16 开本 20.5 印张 540 千字

2002 年 8 月第 1 版 2002 年 8 月第 1 次印刷

印数: 1—1000

ISBN 7-5604-1776-0/O·111 定价: 38.00 元

内 容 提 要

《大环化学和超分子化学研究进展》一书收录了全国第十一届大环化学暨第三届超分子化学学术讨论会上交流的部分论文，是我国近年来关于大环化学和超分子化学及其相关领域研究的最新成果。可供从事该领域工作的研究生、教师和其他科技工作者参考。

论文集编审委员会

组 长：史 真 唐宗薰（责任）
成 员：张逢星 路 军 白银娟
 赵建社 杨秉勤 常建华
电子编辑：常艳玲 安丽荣 李淑妮

目 录

B01	利用 RCM 方法合成外沿桥连的双杯[4]芳烃	卢林刚 陈传峰 黄志镡*	(1)
A01	向纳米体系发展的环糊精化学	刘育*	(2)
G01	葫[n]环联脲研究进展	刘思敏 严琨 吴成泰*	(5)
E01	新型大环多胺金属配合物的设计合成、超分子识别与仿酶催化作用	向清祥 余孝其 谢如刚*	(9)
B02	一些杯芳烃衍生物的合成结构和物理化学性质	徐正* 刘辉彪 武勇	(11)
D01	四羟烷基四氮杂对环蕃的合成	王陆瑶 郭媛 高勇 史真*	(12)

A 环 糊 精

A02	β -环糊精交联包结吸附树脂富集铜的研究	李英杰*	(14)
A03	两种有机磷修饰 β -环糊精的合成及表征	李莉 李晓云 刘育*	(17)
A04	两种天然氨基酸与 β -环糊精及其衍生物的量热滴定研究	李莉 王丽华 刘育*	(19)
A05	苯甲酰基修饰 β -环糊精在固态下的自组装行为研究	樊志 刁春华 张衡益 刘育*	(21)
A06	硝基苯修饰 β -环糊精的晶体结构及其自组装行为	樊志 刁春华 张衡益 刘育*	(23)
A07	溶液 pH 值对四苯酰桥联环糊精分子识别的影响	李莉 梁鹏 张衡益 刘育*	(25)
A08	蒽基修饰 β -环糊精的合成	赵彦利 张衡益 刘育*	(27)
A09	偶氮苯修饰 β -环糊精的合成与表征	赵彦利 张衡益 刘育*	(29)
A10	巯基连接的苯并噻唑修饰 β -环糊精衍生物的合成	赵彦利 张衡益 刘育*	(31)
A11	2,2'-联喹啉-4,4'-二甲酰基桥联双 β -环糊精的合成与表征	宋芸 李学庆 刘育*	(33)
A12	氯苯修饰环糊精的晶体结构及自组装研究	刁春华 樊志 王阔 张衡益 刘育*	(35)
A13	Schiff 碱型苯并-15 冠 5- β -环糊精的合成	杨英威 张衡益 刘育*	(37)
A14	2,2'-(邻苯二磺)-桥连双 β -环糊精的合成、表征及其对染料分子的识别研究	何松 李莉 李晓云 刘育*	(39)
A15	一系列 Schiff 碱修饰 β -环糊精的合成	何松 张衡益 刘育*	(41)

分类号	论文题目	作者	页码
A16	环糊精的超分子体系模拟碳酸酐酶中锌离子的生物配位环境付衡 毛宗万* 陈卫麟 刘思东 郑绍良 陈小明 计亮年		(43)
A17	β -环糊精催化合成取代水杨酸二茂钛衍生物高子伟* 高玲香 马别厚 司刚 孙平 刘宇		(45)

B 杯芳烃

B03	构象固定的新型类杯[4]芳烃的合成陈传峰 卢林刚 陈其垠 黄志雄*	(49)
B04	通过 π - π 相互作用构筑的杯芳烃聚集体张衡益 王浩 刘育*	(50)
B05	杯芳烃衍生物的合成、晶体结构以及与 Tb^{3+} 配合物的光谱行为研究王浩 王丽华 刘育*	(52)
B06	硫桥连杯芳烃衍生物的合成及其晶体结构王浩 刘育*	(54)
B07	含有偶氮基团的杯芳烃衍生物的合成王浩 李喆 刘育*	(56)
B08	带有可聚合基团的杯芳烃衍生物的合成王丽 贾朋静 胡晓钧 付宏伟 施宪法*	(58)
B09	具有手性识别功能的杯芳烃衍生物的合成与光化学特性研究曹炎炎 胡晓钧 吴春波 刘富平 施宪法*	(60)
B10	乙酸对稀土对叔丁基杯[4]元素 Eu^{3+} 的萃取研究陈燕萍 陆国弟* 顾金英 施宪法	(62)
B11	新型杯[4]芳烃衍生物的合成余应新 汤又文* 杨世柱	(64)
B12	一种新型杯[4]芳烃荧光材料的合成魏孝强 卢志云 黄艳 黄云秀 谢明贵*	(66)
B13	杯[4]芳烃衍生物的合成及其与 CH_3X 分子内包合物的晶体结构测定周稚仙 石雅琳 杜晨霞 岳好锋 邢彦军 吴养洁*	(68)
B14	以杯[4]芳烃衍生物为载体的季铵盐正离子选择电极的研究周稚仙* 陈蕊 石雅琳 邢彦军 吴养洁	(72)
B15	二羟乙氧基杯[4]芳烃的合成与性质研究卢奎 王宏雁 苑乃香 周稚仙 吴养洁*	(76)
B16	四乙氧基甲氧基杯[4]芳烃的合成与性质卢奎 展海军 赵俊廷 周稚仙 吴养洁*	(80)
B17	Synthesis of (p-substituted phenyl)azo calix[4]arenesJIN Chuan-ming LIU Yun YOU Xiao-zeng LU Guo-yuan*	(84)
B18	Molecular recognition of calix[4]arene diamine for nucleotidesLIU Fang HE Wei-Jiang JIN Chuan-ming ZHU Long-gen LU Guo-yuan*	(86)
B19	Synthesis of novel 25,27-dihydroxy-26,28- bis(pyrid-2'-ylethylselenoalkoxy)calix[4]-arenes as sensor for ion selective electrodesZENG Xian-shun* LENG Xue-bing CHEN Lang-xing XU Feng-bo LI Qing-shan HE Xi-wen ZHANG Zheng-zhi*	(88)
B20	The syntheses and properties of 25,27-dihydroxy-26,28-(5',9'-diseleno-7'-(4'-ethylpyrid-2''-yl)crown-4-calix[4]arene and its analoguesZENG Xian-shun* LENG Xue-bing XU Feng-bo LI Qing-shan Zhang Zheng-zhi*	(90)
B21	Thallium Trioxide as a Reagent for a Efficient, Mild and Versatile Oxidizer for the Preparation of Calix[4]quinones	

分类号	论文题目	作者	页码
	ZENG Xian-shun*		
B22	WENG Lin-hong LENG Xue-bing XU Feng-bo LI Qing-shan ZHANG Zheng-Zhi* The Synthesis of a Tweezer-like Bis(phenylthiaproxy)calix[4]arene as a Cation/ π Enhanced Sensor for Ion-Selective Electrodes		(92)
	ZENG Xian-shun SUN		
B23	Hao LU Jian-quan LENG Xue-bing HE Xi-wen ZHANG Wen-qin ZHANG Zheng-zhi* Synthesis and properties of the first series of calix[4]arene telluropendant ethers		(94)
	ZENG Xian-shun* WENG Lin-hong XU Feng-bo LI Qing-shan ZHANG Zheng-zhi*		(96)
B24	A New Type of Multi-Cyclic Receptors: Calix[4]arene-Constrained Tetraamido Macrocycles		
	XIAO Yuan-jing		
	HE Yong-bing* MEI Gong-xiong WANG Fa-jun MENG Lin-zhi WU Cheng-tai		(98)

C 冠(穴)醚

C01	阳离子- π 相互作用: [K(B18-Crown-6)](SCN)的合成与结构		
	李大成 樊建民* 王大奇 刘颖		(100)
C02	三维冠醚配合物: {[Na(B18-Crown-6)] ₆ [Pt(SCN) ₆]}[Pt(SCN) ₆](SCN) ₂ 的合成与结构		
	李大成 李增新 樊建民* 王大奇		(102)
C03	一维链状冠醚配合物: {[K(DB18-Crown-6)] ₂ -(CH ₃ CN)}[M(SCN) ₄] (M = Pd, Pt)的合成与结构		
	张子红 樊建民* 李大成 王大奇 丁克英		(104)
C04	三维冠醚配合物: [K(18-Crown-6)][Ni(dmit) ₂]的合成与结构		
	王大奇 樊建民* 牛梅菊 李大成		(106)
C05	二维冠醚配合物: [K(18-Crown-6)] ₂ -[Ni(dmit) ₂] ₂ ·C ₂ H ₄ Cl ₂ 的合成与结构		
	王大奇 樊建民* 牛梅菊 李大成		(108)
C06	一维链状冠醚配合物: [K(B18-Crown-6)] ₂ [Pt(SCN) ₆]·4H ₂ O的合成与结构		
	李大成 张子红 樊建民* 王大奇		(110)
C07	酰胺开链穴醚与稀土高氯酸盐配合物的合成与表征		
	张剑 唐瑜 刘伟生 唐宁 谭民裕*		(112)
C08	蒽取代苯并 15 冠 5 臂式冠醚的合成与性质研究		
	杨英威 李春举 张衡益 刘育*		(115)
C09	邻菲罗啉 Schiff 碱型双(苯并-15-冠-5)的设计与合成及分子内能量传递的研究		
	杨英威 韩建荣 张衡益 刘育*		(117)
C10	顺反异构蒽取代的 Schiff 碱型双臂冠醚的合成及其对阳离子的选择性		
	杨英威 李春举 张衡益 刘育*		(119)
C11	新型氮杂杯芳冠醚的合成及其晶体结构		
	王浩 赵邦屯 王丽华 刘育*		(121)
C12	一种新型双取代苯并 15-冠-5 的合成及表征		
	韩建荣 杨英威 张衡益 刘育*		(123)
C13	Schiff 碱型偶氮冠醚的合成		
	杨英威 赵彦利 张衡益 刘育*		(125)
C14	2-正辛氧甲基-15-冠-5 的合成和溶致液晶性质研究		
	田晓红 蒋青 谢明贵*		(127)
C15	挂接苯并氮杂冠醚的单 Schiff 碱的合成		
	魏星耀 李鸿波 曾伟 杜瑛 张春春 秦圣英*		(129)
C16	多氮稀土超分子穴合物的合成及性质研究		
	陈秋云* 罗勤慧		(131)

分类号	论文题目	作者	页码
C17	N-取代多胺冠醚化合物的合成和性能研究	刘志昌* 熊俊如 刘晓霞 李晓燕 张元勤	(133)
D 环 蕃 / 卟 啉			
D02	新型手性咪唑鎓环蕃的设计合成	兰静波 徐昆 张强 高戈 游劲松 余孝其* 谢如刚*	(135)
D03	手性咪唑鎓环蕃的设计合成	于华 高戈 兰静波 游劲松 谢如刚*	(137)
D04	四乙氧酰戊基、四(6-溴己酰基)四氮杂对环蕃的合成	王云侠 郭媛 高勇 史真*	(139)
D05	二茂铁磺酰基四氮杂环蕃的合成	杨秉勤* 朱爱林 孙晶	(141)
D06	杂环蕃类化合物研究进展	白银娟* 苏玉婵 史真	(143)
D07	1,6,20,25-四氮杂[6.1.6.1]对环蕃合成方法的改进	白银娟 史真	(147)
D08	尾式金属卟啉的合成及其轴向配位研究	王凯 李早英* 朱训进	(149)
D09	刚性链链接双卟啉的合成及结构表征	李早英* 谢征 王克伟	(151)
D10	带有柔性链的双卟啉的合成及结构表征	李早英* 谢征 王克伟	(153)
D11	钉卟啉轴向配合物的合成及结构表征	李早英* 王磊 邓玮	(155)
D12	铝卟啉及轴向配合物的合成	李早英* 王磊 邓玮	(157)
D13	2-氢醌卟啉的合成及其抗癌活性研究	陈彰评* 戴明 雷云	(159)
D14	2-(2, 5-二羟基苯基)-5, 10, 15, 20-四苯基卟啉及其配合物对醌的分子识别研究	陈彰评* 黄齐茂、周翔 章晓联 鲁璐	(161)
D15	Synthesis of 2-Covalent Linked Porphyrin-quinones and their Electron- transfer InvestigationCHEN Zhang-ping* HUANG Qi-mao CHEN Shi-qing XU Han-sheng WU Xuan-jie		(163)
D16	Synthesis of Tailed Porphyrins with Covalently Linked SaccharideLI Zao-ying* ZHU Xun-jin ZHU Yi		(165)

E 大 环 多 胺 / 其 它 大 环

E02	多功能臂大环多胺 La(III)配合物对磷酸二酯的催化水解作用	向清祥 余孝其* 李正凯 刘培岩 谢如刚*	(167)
E03	桥联多羟乙基臂大环多胺双核 La(III)配合物催化磷酸二酯(BNPP)的水解反应	向清祥 余孝其* 刘羿 游劲松 谢如刚*	(169)
E04	桥联大环多胺双核 Zn(II)配合物对二元羧酸的超分子识别作用	向清祥 余孝其* 张丽群 王涛 周忠远 谢如刚*	(171)
E05	单臂大环多胺金属配合物对核苷碱基及核苷的超分子识别作用	向清祥 苏晓渝 张丽群 余孝其* 夏传琴 谢如刚*	(173)
E06	单臂大环多胺金属配合物催化磷酸二酯的水解反应		

分类号	论文题目	作者	页码
E07	向清祥 余孝其* 苏晓渝 游劲松 谢如刚* 手性二氧大环多胺对(R)-和(S)-苦杏仁酸的对映体识别研究		(175)
E08	袁泉 杨雪梅 吴晓军 傅恩琴* 薛鹏 吴成泰 二氧大环多胺— α -磷酸铅夹层化合物的合成及结构表征		(177)
E09	杨凯 傅恩琴* 陈兴国 秦金贵 吡啶三唑类手性大环的合成及对氨基酸衍生物的对映体识别		(179)
E10	赵洪武 杜大明 花文廷* 新 C_2 -对称手性多胺大环主体化合物的合成		(181)
E11	陈晓 杜大明 花文廷* 含桥基[16]N ₄ 大环双核 Cu(II)配合物的结构与磁性		(183)
E12	王世彬 杨光明* 篱笆型大环化合物模拟碳酸酐酶中锌离子的第二配位环境		(185)
E13	徐星满 毛宗万* 李 洁 郑 亮 鲁统部 计亮年 淫羊藿中淫羊藿甙大环化合物的分离提纯方法研究		(187)
E14	张维平 王平 含荧光取代基的大环多胺阴离子受体的合成		(189)
E15	曾振亚 方磊 隗兰华 孟令芝 吴成泰 何永炳* 含羟基环多胺铜配合物抗肿瘤活性研究		(192)
E16	梁 峰 吴成泰* 李朝阳 郑从义 Crystal Structure of 3,13-dihydroxyl-1,5,8,11,15,18-hexaazacyclicamines Hexahydro bromide C ₁₄ H ₃₄ N ₆ O ₂ · 6HBr		(194)
E17	LIANG Feng WU Cheng-tai* LI Yi-zhi LIU Si-min A practical synthesis of hydroxyl-substituted macrocyclic hexaamines		(195)
E18	LIANG Feng WU Cheng-tai* YAN Kun Synthesis of High Substituted Larger Size Rings from Zirconacyclopentadienes		(198)
E19	LENG Lian XI Chan-juan* FENG Yu-ping SHI Yong-lin Synthesis and crystal structure of the tetranuclear nickel (II) complex of 24-membered Schiff base macrocyclic compound		(199)
E20	WAN Xiao-Bing JIN Chuan-Ming LIU Fang LU Guo-Yuan* Crystal Structure and magnetic properties of Macrocyclic Cr(III) Complex		(201)
	CHEN Xiao-yan CHENG Peng		(203)

F 超分子 / 分子钳

F01	新型准轮烷的自组装		
	王乐勇 席海涛 杨扬 孙小强* 潘毅 胡宏纹 刘永江		(205)
F02	氢键引导的自组装类有机电致发光材料		
	卢志云 杨爱霞 吴江勇 谢明贵*		(208)
F03	瓜环与长链有机二元胺形成自组装类轮烷的研究		
	戴丽萍* 姚晓青 张广义 薛赛凤 祝黔江 陶朱		(210)
F04	一种新型三足配体和铽超分子配合物的合成及其荧光性质研究		
	张燕玲 刘伟生* 谭民裕 唐宁 张家骅		(214)
F05	噻菁染料的合成及其光稳定性的超分子控制		
	王兰英* 徐玲 黄怡 张小刚 张祖训		(216)
F06	二维网状结构超分子化合物[Cu(dafo) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ 的合成和晶体结构		
	张荣兰 顾爱萍 何水祥 赵建社* 赛建民 王大奇		(220)
F07	一维链状超分子化合物[Zn(dafo) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂ 的合成和晶体结构		
	张荣兰 顾爱萍 何水祥 赵建社* 赛建民 王大奇		(222)

分类号	论文题目	作者	页码
F08	[NEt ₄][Mn(salophen)(H ₂ O) ₂] ₂ [Fe(CN) ₆]·H ₂ O·CH ₃ OH 三维网状超分子化合物的磁性研究·····	李淑妮 王飞利 李珺 王文亮 唐宗薰*	(224)
F09	新型手性不对称脲分子钳人工受体的设计合成 ·····	牟其明 薛翠花 陈淑华*	(226)
F10	氨基甲酸酯型猪去氧胆酸分子钳人工受体的设计合成 ·····	牟其明 李玲 李子建 薛翠花 陈淑华*	(228)
F11	酯键型猪去氧胆酸分子钳受体的设计合成 ·····	李玲 牟其明 鄢琦 陈淑华*	(230)
F12	Infinite molecular architecture induced by base-pair type hydrogen bonds and π - π Interactions·····	ZENG Xian-shun* SUN Hao LENG Xue-bing XU Feng-bo LI Qing-shan ZHANG Wenqin ZHANG Zheng-Zhi*	(232)
F13	Synthesis and Crystal Structure of a One-dimensional Chain Compound [Cu(dafo) ₂ (H ₂ O) ₂](OPA) ₂ ·····	GU Ai-ping ZHANG Rong-lan SU Bi-yun ZHAO Jian-She* HE Shui-yang LIU Jian-Ning DOU Jian-min WANG Da-qi	(234)
F14	Synthesis and Crystal Structure of Two-dimensional Network Supramolecular Complex [Cu(dafo) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ ·····	ZHANG Rong-Lan ZHANG Gai GU Ai-ping HE Shui-Yang ZHAO Jian-She* DOU Jian-Min WANG Da-Qi	(236)

G 其它

G02	大环配合物与 DNA 的相互作用 ·····	刘捷 计亮年*	(238)
G03	钕(II)配合物的合成及其与 DNA 相互作用的研究 ·····	徐宏 巢晖 张黔玲 刘建忠 刘剑洪 计亮年*	(242)
G04	新型 DNA 分子光开关——钴(III)配合物的合成及性质 ·····	张黔玲 徐宏 杨毅 刘建忠 巢晖 计亮年*	(244)
G05	钕多吡啶配合物的合成及其与 DNA 的相互作用研究 ·····	巢晖* 李琳 计亮年	(246)
G06	联咪唑类新型生物模型分子的高效选择性合成 ·····	肖蓉 蒋宗林 苏晓渝 谢如刚*	(248)
G07	咪唑衍生物的一锅法选择性合成 ·····	蒋宗林 肖蓉 苏晓渝 谢如刚*	(250)
G08	手性咪唑鎓配体的合成 ·····	兰静波 张强 徐昆 于华 游劲松 余孝其* 谢如刚*	(252)
G09	含咪唑功能基的手性配体的设计合成 ·····	于华 高戈 姜方胜 游劲松 谢如刚*	(254)
G10	B15C5-异羟肟酸锰配合物的合成及其环氧化性能研究 ·····	李鸿波 魏星耀 李建章 杜瑛 曾伟 秦圣英*	(256)
G11	B15C5-异羟肟酸钴(II)配合物的氧合性能 ·····	李鸿波 魏星耀 杜瑛 张春春 曾伟 秦圣英*	(258)
G12	一维链状高价锰配合物[Mn ₂ (C ₇ H ₄ O ₃) ₄ (CH ₃ OH) ₂]·4H ₂ O·2CH ₃ OH 的合成与结构 ·····	李珺* 张逢星 吴爱芝 史启祯	(260)
G13	含有机配体的 Pr 杂多配合物的合成及表征 ·····	张维平* 贾宏鹏 何水祥	(263)
G14	二维蜂巢状配位聚合物的合成及性质研究 ·····	孙为银* 樊键 唐雯霞	(265)
G15	天然高分子吸附剂的研究		

分类号	论文题目	作者	页码
	杨冬芝* 于九皋 刘延奇		(267)
G16	原微晶淀粉的制备和性质研究		
	刘延奇* 于九皋 孙秀平 杨冬芝		(269)
G17	陕南虎杖中白藜芦醇的提取及分离		
	梁世飘 李峰 陈晓欢		(271)
G18	氧桥四核铁配合物的合成和磁性研究		
	何翔 王飞利 李淑妮 王文亮 唐宗薰*		(273)
G19	氧桥双核铁配合物的合成和磁性研究		
	何翔 王飞利 李淑妮 王文亮 唐宗薰*		(275)
G20	$[\text{NEt}_4][\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2)]_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 分子磁体的合成和磁性		
	李淑妮 王飞利 何翔 王文亮 唐宗薰*		(277)
G21	$[\text{NEt}_4][\text{Mn}(5-\text{CH}_3\text{salen})(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子磁体的合成和磁性		
	李淑妮 王飞利 何翔 王文亮 唐宗薰*		(279)
G22	花在固液界面的单层组装、簇集与传感性研究		
	王辉 高莉宁 胡道道 房喻*		(281)
G23	4,5-二氮芴-9-酮 Y(III)配合物的合成与表征		
	王小芳* 王辉 安辉 何水祥		(283)
G24	微凝胶模板法制备 PMAA/PbS 复合微球*		
	张颖 王嫒 房喻* 林书玉		(286)
G25	萝芙木中利血平分离提纯新工艺		
	路军* 杨玲 邵伟		(288)
G26	草酸盐沉淀法制备 BaTiO_3 陶瓷及介电性能的研究		
	李恒欣* 张粉艳 韩陈 崔斌		(290)
G27	碘汞酸亚铜微胶囊的制备及稳定性研究		
	李恒欣* 张粉艳 张小玲 崔斌		(292)
G28	戊二醛的简便合成		
	岳可芬* 周春生 于立军		(294)
G29	红霉素 A9-肟构型转换研究		
	邓志华* 林美娜 韩辉 姚国伟*		(296)
G30	蒎[6]环联脲与 1-苯基哌嗪的包结作用		
	严琨 刘思敏 吴晓军 吴成泰*		(330)
G31	一种新的二维网状结构稀土配位聚合物的合成及晶体结构研究		
	范军 谭民裕* 唐瑜 张剑 台夕市 刘伟生 唐宁 郁开北		(302)
G32	Synthesis of DB18C6-Bridged Dihydroxamic Acids		
	LI Hong-bo ZENG Wei QIN Sheng-ying*		(304)
G33	Crystal Structure of unsymmetrically-coordinated Copper (II) Complex with a Polyaza-oxa N_5O_3 Cryptand		
	MA Zhen LIU Shi-Xiong*		(306)
G34	A Nitrogen-Phosphorous Coordination Group in a New Bidentate Ligand as a Fluoroionophore for Group 11 Metal Ions		
	XU Feng-Bo LI Qing-Shan		
	WU Li-zhu ZENG Xian-Shun LENG Xue-Bing Yuan L. Chow ZHANG Zheng-Zhi		(308)
G35	Synthesis and Selective Coloration of Chromogenic Crown Ethers		
	ZENG Wei QIN Sheng-ying*		
	GONG Mi LI Hong-bo WEI Xing-yao ZHANG Chunchun DU Ying SU Jun		(310)
G36	Synthesis of Monoaza Crowned Schiff Bases		
	ZENG Wei LI Hong-bo XIANG Rui-li WEI Xing-yao QIN Shengying*		(313)

利用 RCM 方法合成外沿桥连的双杯[4]芳烃

卢林刚 陈传峰* 郑企雨 黄志镗*

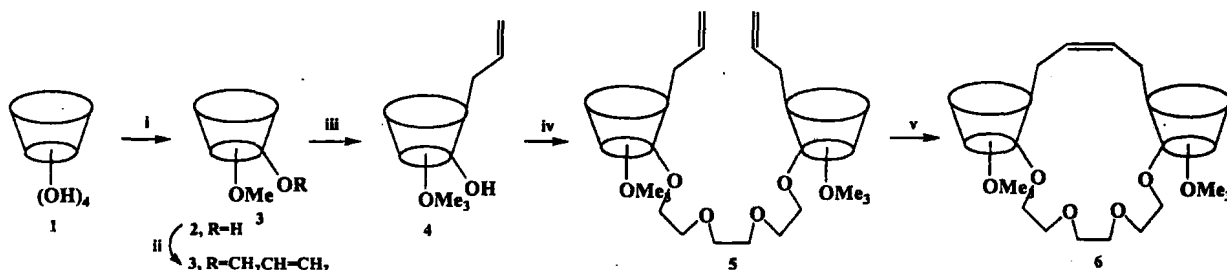
(中国科学院化学研究所 分子科学中心 北京 100080)

摘要: 利用 RCM 方法设计合成了一个外沿桥连的双杯[4]芳烃。

关键词: 双杯[4]芳烃 合成 RCM 方法

杯芳烃^[1]是由酚与甲醛缩合而成的环状低聚体,它作为重要的一类大环化合物已受到了超分子化学家们的广泛关注。由二个或二个以上杯芳烃单元形成的双或多杯芳烃具有更大的分子空腔和可能独特的分子结构及识别能力,因而已成为了杯芳烃化学研究中的重要内容之一。双杯[4]芳烃可以通过上沿-上沿桥连、上沿-下沿桥连或下沿-下沿桥连方式合成得到。通过杯[4]芳烃外沿桥连方式合成双杯[4]芳烃至今未见文献报道。

RCM^[2]是近十余年发展起来的一种重要的有机合成方法,它已在有机合成化学、包括功能性大环化合物的合成^[3]中得到了广泛的应用。我们以杯[4]芳烃为原料,通过 RCM 方法成功地合成得到了杯[4]芳烃外沿以冠醚链桥连的双杯[4]芳烃 6。



Scheme: i. $\text{Me}_2\text{SO}_4/\text{BaO}/\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{DMF}/15\text{h}$, 60%; ii. Allyl bromide/ $\text{NaH}/\text{THF}/2.5\text{h}$, 97%; iii. N,N -Diethylaniline/ reflux/4h, 83%; iv. $\text{TsO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Ts}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KOH}/\text{DMF}/\text{r.t.}/24\text{h}$, 70%; v. Grubbs' catalyst (5% w/w)/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{r.t.}/3\text{d}$, then $\text{Ph}_3\text{PO}/\text{r.t.}/12\text{h}$, 65%.

参考文献

1. C. D. Gutsche, Calixarene Revisited, RSC, London, 1998.
2. R. H. Grubbs, S. Chang, Tetrahedron, 1998, 54, 4413.
3. M. Pitarch, V. Mckee, M. Nieuwenhuyzen, M. A. Mckervery, J. Org. Chem., 1998, 63, 946.

向纳米体系发展的环糊精化学

刘 育

(南开大学化学系 天津 300071)

摘要：报道了我们近年来以环糊精和修饰环糊精为受体的分子识别和组装，尤其是桥联环糊精以高分子链为模板、修饰杯芳烃为连接器构筑的纳米线和纳米管，简述了向纳米体系发展的环糊精化学。

关键词：环糊精 组装体 纳米超分子材料

环糊精为受体的分子识别和分子组装是超分子化学的一个重点研究课题。近年来，我们在环糊精、修饰环糊精以及桥联双环糊精为受体的分子识别方面开展了一系列研究工作^[1]。以研究修饰环糊精的构象为切入点，探讨了分子识别机理，发现在环糊精上引入功能基后，不仅可以扩展分子键合能力和分子选择性，并且功能基可以作为一种光谱上的分子探针研究分子识别机理，尤其是桥联环糊精二聚物具有协同键合底物和分子多重识别的特征。在分子识别的研究基础上，我们开展了以环糊精为基本建筑单元构筑的纳米超分子体系的研究。通过简单修饰环糊精构筑了类螺旋有序高级结构。系统地研究了苯胺修饰环糊精和间-甲基苯胺修饰环糊精在水溶液和固态中的构象，发现间-甲基苯胺修饰环糊精由于强的自包结不能形成高级结构^[2a]，苯胺修饰环糊精则可以形成链状类螺旋有序高级结构^[2b]，而苯甲醛修饰环糊精在形成螺旋柱状结构的同时，分子间的氢键可以对有序高级结构起稳定作用（图 1）；丙二亚桥式双环糊精与铂离子配位的超分子体系以高分子链为模板构筑了双分子纳米管^[2c]和纳米线（图 2），而以杯芳烃衍生物为连接器，我们构筑了纳米线^[2d]和含金属离子配位的双分子纳米线（图 3），有望作为纳米超分子材料使用，进一步的工作仍在进行中。综合国内外的发展趋势，可以看到向纳米体系发展的环糊精化学是纳米超分子材料一个重要的研究领域。

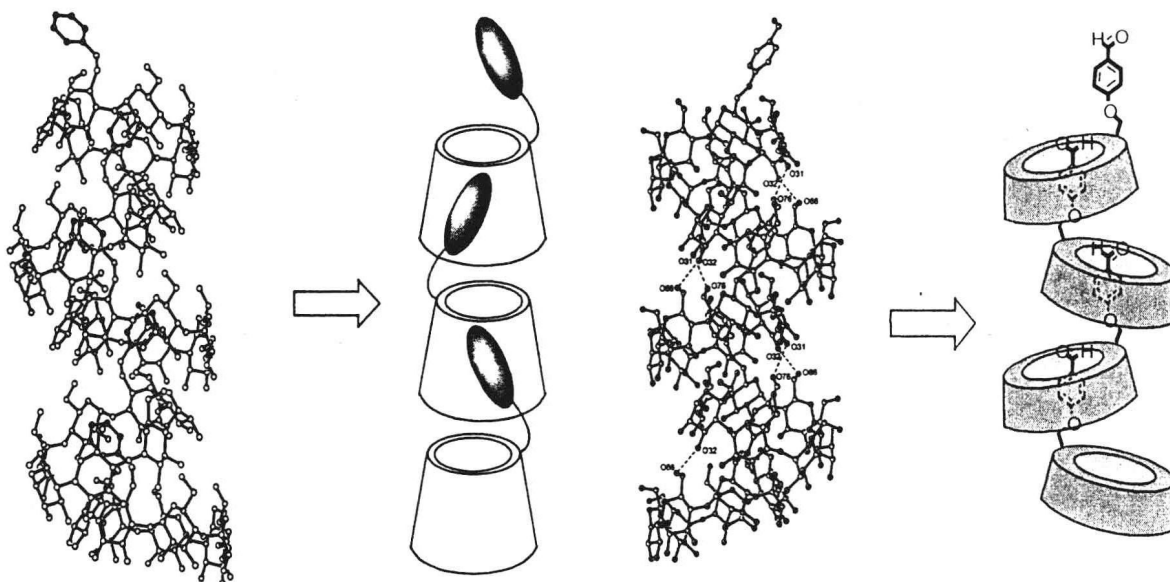


图 1 苯胺修饰环糊精(左)和苯甲醛修饰环糊精(右)自组装形成的类螺旋有序高级结构

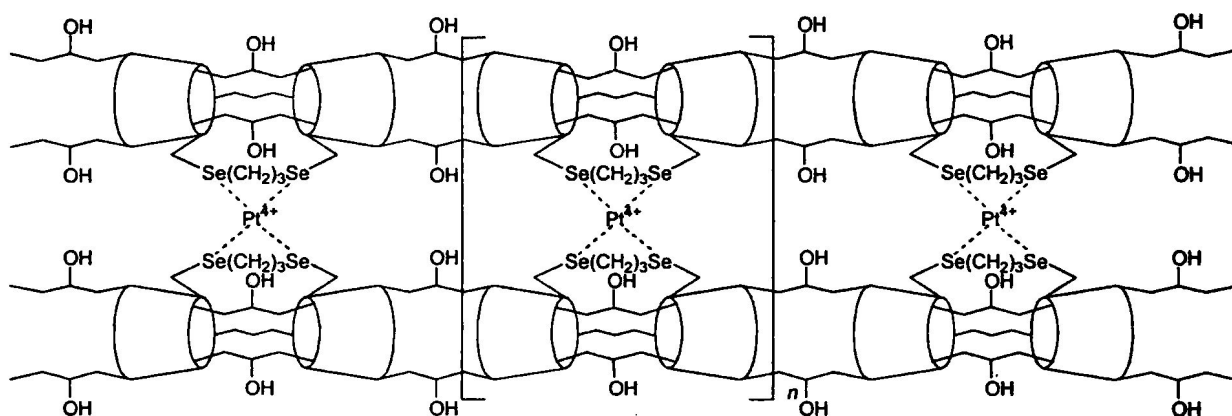


图 2 丙二硒桥式双环糊精构筑的双纳米管

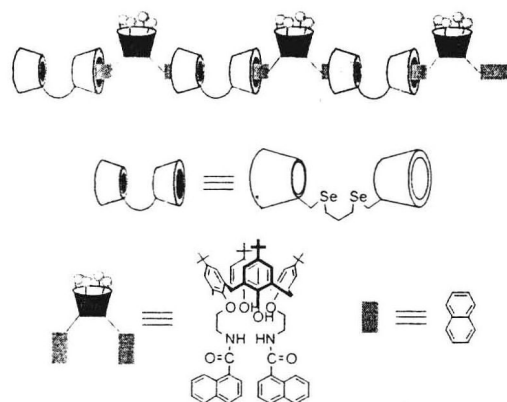
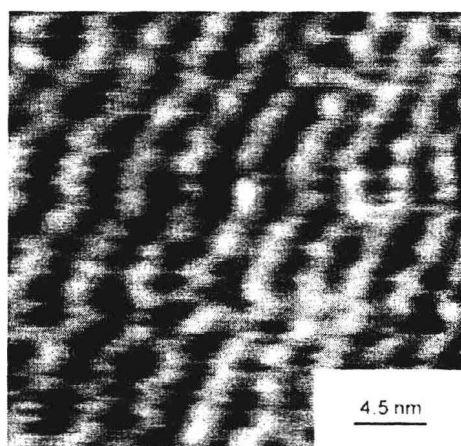


图 3 杯芳烃衍生物和桥式双环糊精构筑的纳米线

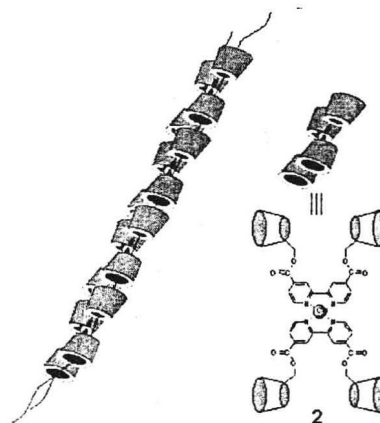
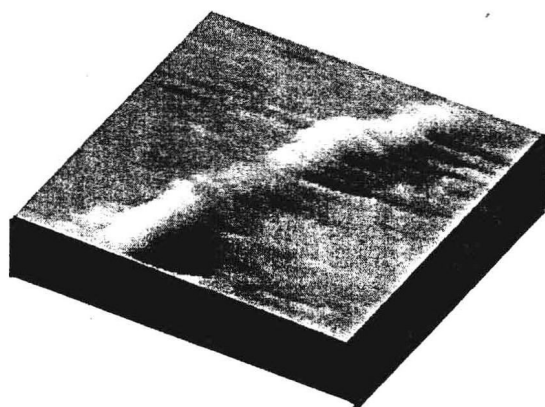


图 4 桥式双环糊精构筑的假聚轮烷有序高级结构

参考文献

1. Liu, Y. et al. Chem. Eur. J., 2001, 7(12), 2528; 2001, 7(6), 1281; J. Org. Chem., 2001, 66(1), 225; 2001, 66(21), 7209; 2001, 66(25), 8518; J. Phys. Chem. B, 2002, 106(18), 4678.
2. Liu, Y. et al. (a) Supramol. Chem., 2000, 12(3), 299; (b) Org. Lett., 2000, 2(18), 2761; (c) Nano Lett., 2001, 1(11), 613; (d) 2002, 2(4), 257.

Cyclodextrin Chemistry Progressing towards Nanometer Supramolecular Systems

LIU Yu

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

Abstract: This article reported not only the molecular recognition and molecular assembly by natural / modified cyclodextrins in our research group recently, but also the nanowires and nanotubes constructed through bis(cyclodextrin)s and modified calixarene, and further described cyclodextrin chemistry progressing to nanometer system.

Keywords: cyclodextrin; assembly; nanometer supramolecular material

蒴[n]环联脲研究进展

刘思敏 严琨 吴成泰*

(武汉大学化学系 武汉 430072)

摘要: 本文概述了蒴[n]环联脲近几年来在合成、分子识别、分子催化、分子组装方面的研究进展。

关键词: 蒴[n]环联脲 分子识别 分子组装

1. 引言

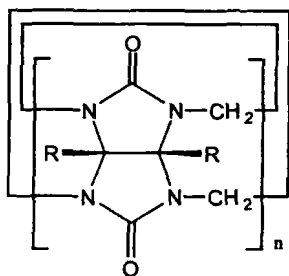
蒴[n]环联脲是一类由 n 个甘脲单元和 $2n$ 个亚甲基桥联起来的大环化合物。1981 年 Freeman 等人阐明了蒴[6]环联脲的结构,并用 cucurbit[6]uril 命名。由于国内暂无统一的译名,本文建议用蒴[n]环联脲(简称 CB[n])命名这类化合物。

蒴[n]环联脲研究得最多的是 CB[6]。CB[6]拥有一个与 α -环糊精大小相当的疏水性内腔(直径约为 0.58nm),上下两端口直径约为 0.39nm,而两端口间的距离约为 0.60nm,其内腔可包结有机小分子。与其它大环化合物相比, CB[6]具有更加刚性的结构,不易变形以适合客体分子的尺寸或形状。

Mock 等较系统的研究了 CB[6]与有机铵离子、金属阳离子、染料分子的分子识别作用,并研究了它在 1,3-偶极环加成反应中的催化作用。近几年,在国际上对蒴[n]环联脲的深入研究方兴未艾,国内在这方面的研究也正兴起。

2. 合成研究

近几年,许多化学家对蒴[n]环联脲衍生物的合成产生了极大的兴趣。Kim 等制备分离出带有不同甘脲单元个数($n=5,7,8$)的蒴[n]环联脲衍生物,并得到了它们的单晶。而且他们选用环己基甘脲作构筑单元,合成了具有较大溶解度的环己基蒴[n]环联脲。Day 等还分离纯化得到了带十个甘脲单元的 CB[10],并通过 ^{13}C NMR 检测到微量 CB[9]、CB[11]、CB[12]的存在。



R=H	n=5	Cucurbit[5]uril	CB[5]
	n=6	Cucurbit[6]uril	CB[6]
	n=7	Cucurbit[7]uril	CB[7]
	n=8	Cucurbit[8]uril	CB[8]
	n=10	Cucurbit[10]uril	CB[10]
R=CH ₃	n=5	Decamethylcucurbit[5]uril	DMC[5]
R~R=cyclohexano	n=5		CB*[5]
	n=6		CB*[6]

Nakamura 等报道用二苯基甘脲和甘脲按 1:5 的比例与甲醛缩合制备了一种取代蒴[6]环联脲—Ph₂CB[6],并检测到 Ph₄CB[6]的存在。

本文作者曾尝试用分步合成的方法制备蒴[n]环联脲,即先将甘脲分子上的四个氮原子官能化,

然后再进一步逐步环合。由于甘脲在有机相中溶解度较差, 我们选用溶解度较好的二苯基甘脲进行尝试, 取得了一定的成果。这方面的研究还待进一步深入。

3. 分子识别

3.1 对有机铵离子的识别

Mock 等以及 Buschmann 等分别对 CB[6]与脂肪铵离子的相互作用进行了详细的研究。他们发现烷基可进入 CB[6]内腔, 而铵离子与 CB[6]端羰基通过离子-偶极作用配位。

Nau 等研究了 CB[6]与环己基甲胺缓慢包结的两种机制。并指出 pH 值对该体系的动力学包结是至关重要的。从不同 pH 值下的键合常数可以看出, CB[6]与该客体的包结不仅可以随意“开关”(即客体进入 CB[6]内腔和从内腔中释放), 而且可以通过细微的调节 pH 值的大小来控制客体的进出, 并且包结速率大小可以改变一个数量级。

Kaifer 等人报道了 4,4'-联吡啶正离子及其离子自由基能与 CB[7]在水溶液中形成很稳定的包结配合物。这是一个很重要的发现, 因为 4,4'-联吡啶正离子被广泛用在电子转移研究中, 稳定的包结将极大的阻止联吡啶离子自由基的二聚或多聚。

本文作者研究了 CB[6]对 1-苯基哌嗪的包合作用, 并探讨了其构象。

3.2 对染料分子的包合作用

CB[6]能与苯酚蓝形成其比 β -环糊精更为稳定的包合物。Neugebauer 等人研究了 CB[6]与 4-氨基-4'-硝基偶氮苯和 4,4'-二氨基偶氮苯的包结配合作用, 并发现这两种染料在一定条件下可以滴定溶液中 CB[6]的浓度。

近年来, Karcher 等研究了废水中盐的类型和浓度以及 pH 值对 CB[6]与染料分子作用过程的影响。同时他们也研究了 CB[6]吸附染料后用 O_3 氧化使 CB[6]再生。

3.3 对金属离子的络合作用

实验结果表明, CB[5]和 CB[6]一样, 与 Na^+ 有最大的稳定常数, 而 DMC[5]与 K^+ 形成最稳定的配合物。在与二价或三价过渡金属离子配合时, CB[6]与 Cd^{2+} 形成最稳定配合物。Izatt 等发现, DMC[5]对 Pb^{2+} 有极高的选择性, 其配位稳定常数比 CB[6]与 Pb^{2+} 的高出约 6 个数量级。

Kim 等通过向溶有 CB[6]的碱金属盐溶液中扩散有机小分子(如乙醚、四氢呋喃等)的方法制备了 CB[6]与 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 形成的配合物单晶。在与 Na^+ 配合研究中, Kim 等观察到四氢呋喃(THF)可进入 CB[6]内腔形成包结, 当加入三氟乙酸(TFA)增加溶液的酸性时, 未包结 THF 组分含量增加。也有研究者发现 CB[6]与 THF 的包结并不受酸性强弱的影响。将 Na_2SO_4 换成 $CsCl$ 时, CB[6]也能与 Cs^+ 形成上述类似 Na^+ 的“盖”式配合物。 K^+ 与 CB[6]配合形成的单晶是一种一维柱状聚合物, CB[6]内腔包结有一分子 THF。在 Rb^+ 与 CB[6]形成的配合物中, CB[6]通过羰基与 Rb^+ 配位形成带有线性六角形通道的蜂窝状结构。

Fedin 等在 CB[6]与金属离子以及硫属水合簇离子的配合研究方面做了大量的工作。他们制备了 CB[6]与 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 形成的配合物单晶, 并且制备了一系列硫属水合簇离子与 CB[6]配合形成的单晶。这些工作对无机物的结构、有机-无机杂化材料研究有重要意义。

3.4 对有机小分子的包合

Buschmann 等利用量热滴定法研究了氨基酸、氨基醇、脂肪酸、脂肪醇、腈以及非离子型表面活性剂和聚乙烯甘醇与 CB[6]的配合作用。

Bartik 等利用核磁技术研究了 THF、TFA、以及氙气(Xe)与 CB[6]的包结作用。发现这些客体均

可包结进入 CB[6]的内腔,且它们的包结亲和常数并不随 pH 值的改变而改变。

DMC[5]的内腔也可以包结小分子。Dearden 等通过质谱观察到 DMC[5](NH₄⁺)₂的内腔可以包结 N₂、O₂、CH₃OH 和 CH₃CN 小分子。这项研究为气相中的主客体体系研究开辟了新的方向。由于 DMC[5]对 N₂、O₂ 等小分子的包结能力,也似可能为气体纯化或分离体系提供有应用意义的主体分子。

Nau 等发现 2,3-二氮杂双环[2,2,2]辛-2-烯(DBO)能与 CB[7]形成的 1:1 的配合物,配合物极高的键合常数表明 DBO 与 CB[7]的内腔相适应。还发现由于 CB[7]内腔具有极低的可极化性,因此其对 DBO 的光谱行为有重要的影响。

3.5 多分子包结和环环包结

Kim 等继报道 CB[8]可与两分子质子化的 2,6-双(2-咪唑基)-萘形成很稳定的 1:2 配合物之后,又报道了 CB[8]内腔可包结两个不同的分子。这种双分子在 CB[8]内腔的包结正是由于富电子客体 2,6-萘二酚或对苯二酚与贫电子客体 4,4'-联吡啶正离子⁺相互间的电荷转移作用,从而使富电子客体也进入 CB[8]的内腔形成包结。这种不同的双分子的选择性包结为分子空腔内的双分子反应研究提供了重要启示。

CB[8]的内腔甚至可以容纳大环 Cyclen 和 Cyclam,处于 CB[8]内腔的 Cyclen 或 Cyclam 还可以与 Cu²⁺或 Zn²⁺配合,这种进入 CB[8]内腔的大环过渡金属配合物极有可能在生物体系中对特殊底物的键合、激活和催化起到重要的作用。

Day 等报道了由蒎[n]环联脲组成的一种新的超分子形式:陀螺烷(Gyroscane)。这种稳定的陀螺烷由 CB[5]进入 CB[10]内腔形成。在它的晶体结构中,CB[5]与 CB[10]同心但并不同轴。在溶液中,CB[5]相对于 CB[10]可自由旋转。

4. 分子催化

由于蒎[n]环联脲的空腔对客体分子的选择性包结,必影响被包结客体分子的反应活性。Mock 等曾考察了 CB[6]对 1,3-偶极环加成反应的加速作用。Tuncel 利用此性质制备了一种多聚轮烷。

CB[8]能够对[2+2]光环化反应加速,并且反应带有极高的立体选择性。将 CB[8]与(E)-二氨基芪盐酸盐在水相中混合,得到稳定的 1:2 配合物。该配合物在光照条件下 0.5 小时就几乎单一地得到顺式[2+2]产物,而同样条件下用 γ -环糊精代替 CB[8],需要约 72 小时才得到约 75%的顺式产物。

5. 分子组装

利用蒎[n]环联脲与铵离子的包结配位作用,可以设计通过弱相互作用构筑的功能组装体和分子器件。

5.1 分子开关

Mock 较早就报道了三胺配体 PHNH(CH₂)₆NH(CH₂)₄NH₂与 CB[6]构筑的分子开关。基于上述工作,Kim 等设计制备了一种荧光分子开关。该溶液在 pH 值为 1.0 时显黄色,带有很强的荧光。到 pH 值增加至 7.0 时,溶液变为紫色,基本无荧光。

随后,他们又报道制备了一种由动力学控制的轮烷分子开关。当质子化的二氨基丁撑部分的氨基去质子化时,CB[6]会移向己撑部分。再次使二氨基丁撑部分两端的氨基质子化时,没有观察到己撑部分的质子位移变化,说明 CB[6]仍未离开己撑部分,将溶液升温到 80℃时,立即观察到己撑部分质子位移向低场移动,说明 CB[6]离开返回到 A 段。