

# 间苯二酚杯[4]芳烃穴状物胺类衍生物的合成与金属配位分析

陈禄思, 江雨柔, 叶晓丹, 贾爱铨, 张千峰\*

安徽工业大学分子工程与应用化学研究所, 安徽 马鞍山

收稿日期: 2023年9月7日; 录用日期: 2023年10月26日; 发布日期: 2023年11月3日

## 摘要

首先合成了带有不同侧链的四甲基间苯二酚杯[4]芳烃, 并用四甲基间苯二酚杯[4]芳烃作为原料加入溴氯甲烷试剂合成了两种四甲基穴状物。用N-溴代琥珀酰亚胺对C-2位的甲基进行溴代, 合成了四溴甲基穴状物(3c、3d)。随后通过胺基及3,5-二甲基吡啶修饰, 合成了四胺甲基间苯二酚杯[4]芳烃穴状物(4a、4b、5a、5b、6a、6b、7a、7b)和3,5-二甲基吡啶间苯二酚杯[4]芳烃穴状物12a。对上述化合物通过红外、核磁氢谱及元素分析进行表征。通过紫外光谱法探索了二硫代氨基配体对过渡金属离子的识别作用及吡啶配体与过渡金属离子的配位情况。结果表明: 红外光谱特征峰、核磁氢谱峰与化合物结构相符合; 二硫代氨基穴状物配体对 $Mn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 和 $Pb^{2+}$ 有明显的识别作用, 对 $Ca^{2+}$ 的识别作用较差。3,5-二甲基吡啶甲基穴状物配体对二价过渡金属离子有明显的配位的作用, 其中对 $Cu^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 和 $Hg^{2+}$ 的识别作用较好, 对 $Zn^{2+}$ 的识别作用较差。

## 关键词

间苯二酚杯[4]芳烃, 穴状物, 二硫代氨基配体, 吡啶配体

# Synthesis and Metal Coordination Analysis of Resorcinolcalix[4]arene Cavitanes Amine Derivatives

Lusi Chen, Yurou Jiang, Xiaodan Ye, Aiquan Jia, Qianfeng Zhang\*

Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Ma'anshan Anhui

Received: Sep. 7<sup>th</sup>, 2023; accepted: Oct. 26<sup>th</sup>, 2023; published: Nov. 3<sup>rd</sup>, 2023

\*通讯作者。

文章引用: 陈禄思, 江雨柔, 叶晓丹, 贾爱铨, 张千峰. 间苯二酚杯[4]芳烃穴状物胺类衍生物的合成与金属配位分析[J]. 化学工程与技术, 2023, 13(6): 381-395. DOI: 10.12677/hjct.2023.136044

## Abstract

Tetramethylresorcinol calix[4]arenes with different side chains were synthesized firstly, with tetramethylresorcinol calix[4]arene as the substrates, two types of tetramethyl cavitands were synthesized by adding bromochloromethane reagents and a tetrabromomethyl cavitands (3c, 3d) were synthesized by brominating the methyl group at the C-2 position with N-bromosuccinimide. Subsequently, tetraaminomethylresorcinol calix[4]arene cavitands (4a, 4b, 5a, 5b, 6a, 6b, 7a, 7b) and 3,5-dimethylpyrazole resorcinol calix[4]arene cavitand 12a were synthesized through modification with amine groups and 3,5-dimethylpyrazole. The above compounds were characterized by FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR and elemental analysis. The recognition effect of dithioamino ligands on transition metal ions and the coordination between pyrazole ligands and transition metal ions were explored through UV-Vis spectroscopy. The results showed that the characteristic infrared peaks signal and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy are consistent with the molecular structures of the compounds; The dithioamino cavitand like ligand has a significant recognition effect on  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$ , but its recognition effect on  $\text{Ca}^{2+}$  is poor; The 3,5-dimethylpyrazole methyl cavitand ligand has a significant coordination effect on divalent transition metal ions, with good recognition for  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Hg}^{2+}$ , but poor recognition for  $\text{Zn}^{2+}$ .

## Keywords

Resorcinolcalix[4]arene, Cavitand, Dithioaminoligand, Pyrazoleligand

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

间苯二酚杯[4]芳烃上富电子的 C-2 位特别适用于亲电取代, 在间苯二酚杯[4]芳烃上缘 C-2 位进行功能化修饰最有效的方法是先进行溴代再通过亲电反应引入功能化基团[1]-[6]。溴代的间苯二酚杯[4]芳烃可以通过简单的亲电取代反应将含氧基团[7] [8]、含氮基团[9] [10]、含硫基团[11] [12]、含磷基团[13] [14]等功能化基团引入到间苯二酚杯[4]芳烃上, 合成产物稳定, 种类多, 这使得修饰后的杯芳烃在分子识别及催化等领域[15] [16]应用广泛。

Shivanyuk 等[17]报道了一种胺修饰的间苯二酚杯[4]芳烃, 四个胺基附着在间苯二酚杯[4]芳烃上缘的 C-2 位上, 与卤化物阴离子在一个非常稳定的氢键环形阵列中的有效复合。其中与溴离子形成的络合物能够在氘代氯仿中与一些醇类通过氢键作用力, 将醇类包裹在杯芳烃空腔内部。此外, 用含硫基团功能化修饰间苯二酚杯芳烃 C-2 位合成的衍生物也有很多的文献报道。二硫代氨基基团具有很好的金属配位性质, 能够通过配位与超分子自组装与金属离子结合[18] [19]。Beer [20] [21] [22]课题组用胺取代甲基穴状物, 在  $\text{THF}/\text{H}_2\text{O} = 2:1$  的溶剂中与  $\text{CS}_2$  反应合成二硫代氨基甲酸功能化穴状物, 此化合物可以加氢氧化钾得到钾盐而稳定存。利用双硫原子强的配合作用, 二硫代氨基-穴状物衍生物可以通过与金属离子配位合成四聚体八核金属簇合物, 获得纳米级的配合物分子[20]。继续将二硫代氨基-穴状物与过渡金属离子定向组装, 制备了多金属纳米集合体, 与  $\text{Cu}^{2+}$  配位得到笼状的八核复合物; 而基于  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  金属离子的配位有利于形成六核分子环结构[22]。

东北师范大学马建方课题组[23]设计了一种新的含硫的甲基咪唑功能化的间苯二酚[4]芳烃配体 L。该配体的咪唑基团在 S 原子周围表现出较强的活性,与金属阳离子有很强的配位能力。此前,已经有关于四(二异丁基氨基-甲基)-间苯二酚杯[4]芳烃结构[24],还报道过将含有硫醇基的功能化间苯二酚芳烃作为制备金纳米粒子的有机模板[25]。但是对于四胺甲基间苯二酚杯[4]芳烃衍生物的拓展和含二硫代氨基的间苯二酚杯[4]芳配体的研究工作还有待提高。因此,本论文通过合成一系列四甲基间苯二酚杯[4]芳烃,再合成四甲基穴状物、四溴甲基穴状物,且以此为原料合成 6 种含氮间苯二酚杯[4]芳烃衍生物,补充和丰富了间苯二酚杯[4]芳烃衍生物的结构,并对其红外、核磁及元素分析的表征。然后通过紫外光谱法分析其识别不同金属离子而发生的图谱变化,这为金属离子识别、金属离子配位等领域提供了研究基础。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂与仪器

本论文合成所用的溶剂在使用前均已进行除水脱氧处理。实验过程中所用的试剂丁醛(99%)、异戊醛(98%)和正丙胺均为分析纯,购于安徽泽升科技有限公司。试剂溴氯甲烷、正丁胺、仲丁胺、叔丁胺均为分析纯,购于萨恩化学技术有限公司。试剂 N-溴代琥珀酰亚胺、二硫化碳、浓盐酸、无水硫酸镁、过氧化苯甲酰和氢氧化钾均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。试剂 2-甲基间苯二酚、3,5-二甲基吡啶、乙醇(95%)、R-(+)-1-甲基苄胺(99%)和 S-(-)-1-甲基苄胺(99%)和 N,N'-二甲基甲酰胺均为分析纯,购于阿拉丁试剂有限公司。试剂醋酸锌、醋酸镉、硫酸铜、醋酸钙、一水合醋酸铜、三水合醋酸铅、四水合氯化锰和四水合醋酸镁均为分析纯,购于上海中试化工总公司。硅胶(200~300 目)购于青岛海洋化工厂分厂。<sup>1</sup>H NMR 在 Bruker ALX 400 MHz 核磁共振波谱仪测定。红外光谱通过 Perkin-Elmer 16 PC FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪测定,采用 KBr 压片法制样。元素分析通过 Perkin-Elmer 2400 CHN 分析仪测试。紫外-可见光谱通过 Shimadzu UV-2600 双光束紫外-可见分光光度计测定。单晶结构采用 Bruker SMART APEX 2000 CCD 单晶衍射仪测定。

### 2.2. 四胺甲基间苯二酚杯[4]芳烃穴状物的合成

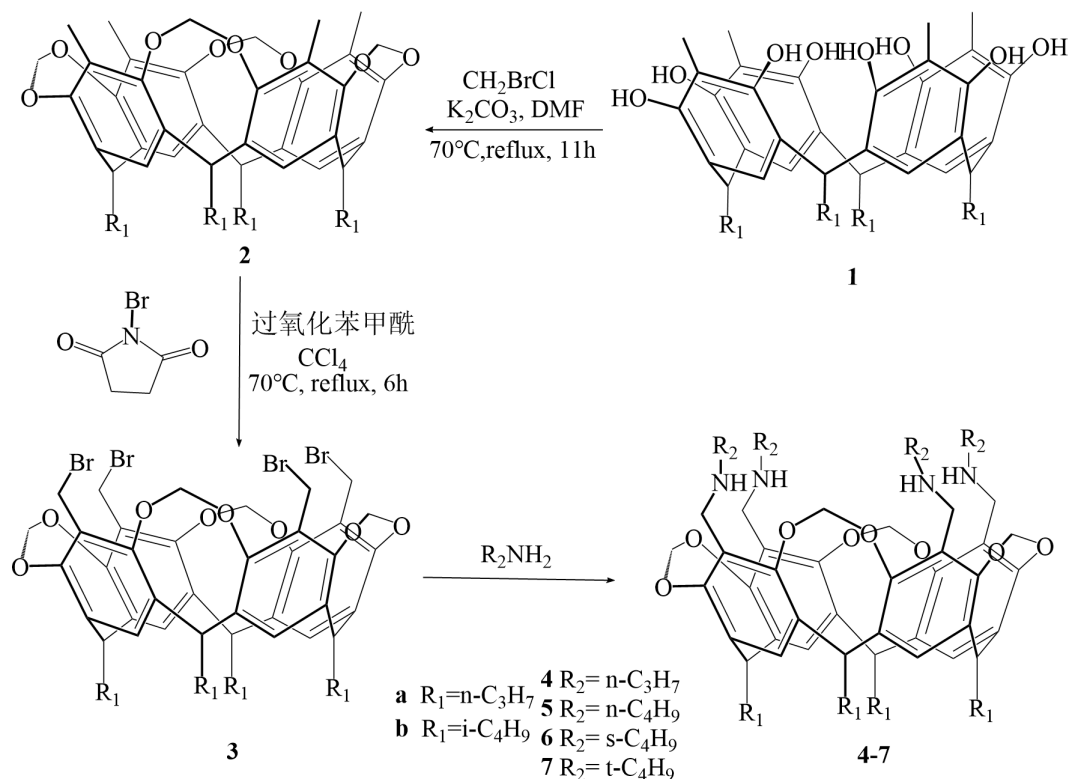
本论文所有的合成反应均在氮气保护下进行。据文献[10]法合成化合物 1、2、3,以过量胺处化合物 3 制备四胺甲基穴状物(图 1)。间苯二酚杯[4]芳烃穴状物和烷烃胺在非质子性溶剂中如氯仿中很好的发生反应,在氯仿中回流 1 d 左右产率便可达产率 80%以上。溴代处理的四甲基穴状物很容易发生亲核取代反应,合成方法比较简单,反应速度也比较快,在这个反应中四溴甲基穴状物可以溶解在伯胺内,不需要额外的溶剂,反应结束后,减压除去多余的胺后,用二氯甲烷溶解,用去离子水洗涤,干燥后除去溶剂即得到四胺甲基穴状物。图 1 为胺甲基间苯二酚杯[4]芳烃穴状物的合成路线。

#### 2.2.1. 2,8,14,20-四甲基丙胺-5,11,17,23-四丙基穴状物(4a)的合成

在室温下取 20 mL 丙胺(50%)于 50 mL 三口烧瓶内,称取 3a (0.235 g, 0.28 mmol)在 15 分钟内少量多次加到丙胺中,搅拌至 3a 完全溶解后,再搅拌 1 h,减压除去过量的丙胺,用二氯甲烷溶解,用去离子水洗涤,加入适量无水硫酸镁干燥,减压除溶剂产物为白色粉末状固体 0.26 g,产率: 91%。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm)  $\delta$  7.06 (d,  $J = 29.5$  Hz, 4H, Ar-H), 5.82 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.78 (t, 4H, Ar<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 4.35 (d,  $J = 10.0$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.59~3.42 (m, 8H, ArCH<sub>2</sub>), 2.18 (d,  $J = 7.4$  Hz, 8H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.34~1.46 (m,  $J = 19.8, 13.7, 6.7$  Hz, 16H, CH<sub>2</sub>), 1.11 (t,  $J = 6.9$  Hz, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.00 (t,  $J = 7.2$  Hz, 12H, CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.87 (t,  $J = 7.3$  Hz, 12H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). IR (KBr 压片, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C-N) 3420 (s).  $\nu$ (N-H)

1639 (s).  $\nu_{as}(\text{C-O-C})$  1232 (s),  $\beta(\text{N-H})$  1083 (s).  $\nu_s(\text{C-O-C})$  1015 (s). Anal Calc for  $\text{C}_{60}\text{H}_{84}\text{O}_8\text{N}_4$ : C 72.84; H 8.56; N 5.66%. Found: C 72.78; H 8.59; N 5.70%.



**Figure 1.** Synthesis of aminomethylresorcinol calix[4]arene cavities (**4a**, **4b**, **5a**, **5b**, **6a**, **6b**, **7a**, **7b**)

**图 1.** 胺甲基间苯二酚杯[4]芳烃穴状物(**4a**, **4b**, **5a**, **5b**, **6a**, **6b**, **7a**, **7b**)的合成

### 2.2.2. 2,8,14,20-四甲基正丁胺-5,11,17,23-四丙基穴状物(**5a**)的合成

合成方法类似于 **4a**, 白色粉末状固体 0.28 g, 产率: 93%。Anal Calc for  $\text{C}_{64}\text{H}_{92}\text{O}_8\text{N}_4$ : C 73.53; H 8.87; N 5.36%。Found: C 73.56; H 8.86; N 5.35%。

### 2.2.3. 2,8,14,20-四甲基仲丁胺-5,11,17,23-四丙基穴状物(**6a**)的合成

合成方法类似于 **4a**, 白色粉末状固体 0.27 g, 产率: 90%。Anal Calc for  $\text{C}_{64}\text{H}_{92}\text{O}_8\text{N}_4$ : C 73.53; H 8.87; N 5.36%。Found: C 73.56; H 8.85; N 5.39%。

### 2.2.4. 2,8,14,20-四甲基叔丁胺-5,11,17,23-四丙基穴状物(**7a**)的合成

合成方法类似于 **4a**, 白色粉末状固体 0.25 g, 产率: 86%。Anal Calc for  $\text{C}_{64}\text{H}_{92}\text{O}_8\text{N}_4$ : C 73.53; H 8.87; N 5.36%。Found: C 73.51; H 8.85; N 5.36%。

### 2.2.5. 2,8,14,20-四甲基丙胺-5,11,17,23-四异丁基穴状物(**4b**)的合成

合成方法类似于 **4a**, 白色粉末状固体 0.24 g, 产率: 87%。Anal Calc for  $\text{C}_{60}\text{H}_{84}\text{O}_8\text{N}_4$ : C 72.84; H 8.56; N 5.66%。Found: C 72.79; H 8.58; N 5.67%。

### 2.2.6. 2,8,14,20-四甲基正丁胺-5,11,17,23-四异丁基穴状物(**5b**)的合成

合成方法类似于 **4a**, 白色粉末状固体 0.25 g, 产率: 86%。Anal Calc for  $\text{C}_{64}\text{H}_{92}\text{O}_8\text{N}_4$ : C 73.53; H 8.87; N 5.36%。Found: C 73.56; H 8.84; N 5.39%。

### 2.2.7. 2,8,14,20-四甲基叔丁胺-5,11,17,23-四异丁基穴状物(6b)的合成

合成方法类似于 **4a**, 白色粉末状固体 0.28 g, 产率: 89%。Anal Calc for  $C_{64}H_{92}O_8N_4$ : C 73.53; H 8.87; N 5.36%。Found: C 73.48; H 8.92; N 5.35%。

### 2.2.8. 2,8,14,20-四甲基叔丁胺-5,11,17,23-四异丁基穴状物(7b)的合成

合成方法类似于 **4a**, 白色粉末状固体 0.36 g, 产率: 88%。Anal Calc for  $C_{64}H_{92}O_8N_4$ : C 73.53; H 8.87; N 5.36%。Found: C 73.55; H 8.86; N 5.37%。

## 2.3. 手性胺甲基穴状物的合成

手性胺甲基穴状物(**8c**, **8d**, **9c**, **9d**)的合成及提纯方法均类似于 2,8,14,20-四甲基-S(-)-1-甲基苄胺-5,11,17,23-丙基穴状物(**8c**)的合成。间苯二酚杯[4]芳烃穴状物和手性胺在非质子性溶剂中均能很好的溶解, 因此在二氯中回流 1 d 左右产率便可达产率达 80%以上。溴代处理的四甲基穴状物很容易发生亲核取代反应, 合成方法比较简单, 反应速度也比较快, 在这个反应中四溴甲基穴状物可以溶解在伯胺内, 不需要额外的溶剂, 反应结束后, 减压除去多余的胺后, 用二氯甲烷溶解, 用去离子水洗涤, 干燥后除去溶剂即得到四胺甲基穴状物。图 2 为胺甲基间苯二酚杯[4]芳烃穴状物的合成路线。

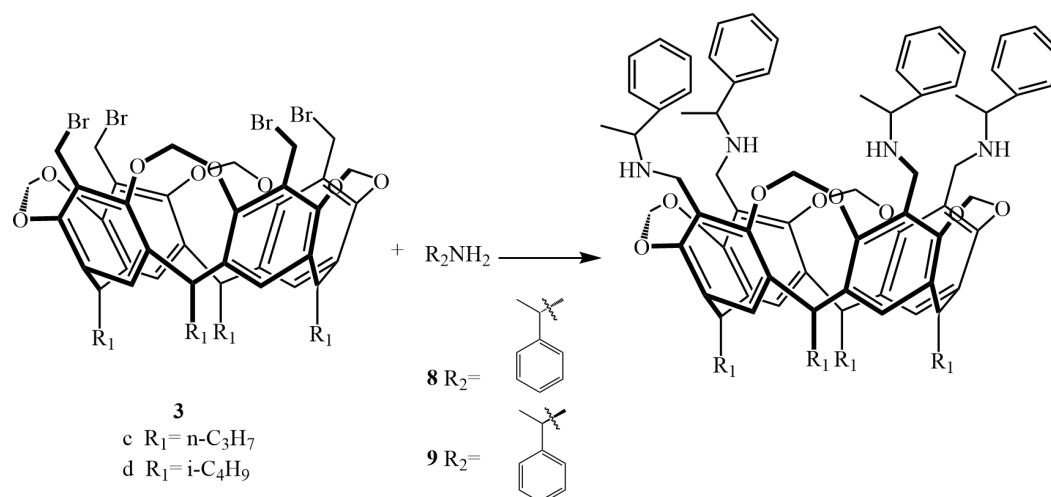


Figure 2. Synthesis of chiral aminomethylresorcinol calix[4]arene cavities

图 2. 手性胺甲基穴状物的合成

### 2.3.1. 2,8,14,20-四甲基-S(-)-1-甲基苄胺-5,11,17,23-丙基穴状物 8a 的合成

在室温下取 S(-)-1-甲基苄胺(155  $\mu$ L, 1.2 mmol)于 25 mL 三口烧瓶内, 称取 **3c** (0.322 g, 0.3 mmol)加到 S(-)-1-甲基苄胺中, 加入三乙胺(170  $\mu$ L, 1.2 mmol)反应 1 h 后, 加入 10 mL 二氯甲烷溶解, 用去离子水洗涤, 有机相中加入适量无水硫酸镁干燥, 加入大量正己烷有沉淀析出, 过滤并用正己烷洗涤得到的产物为白色粉末状固体 0.32 g, 产率: 86%。

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , ppm)  $\delta$  7.43 (d,  $J = 7.0$  Hz, 8H, Ar-H), 7.33 (d,  $J = 7.4$  Hz, 12H, Ar-H), 7.12 (d,  $J = 8.7$  Hz, 4H, Ar-H), 6.01 (d,  $J = 7.3$  Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 4.78 (d,  $J = 12.4$  Hz, 4H,  $Ar_2CHCH_2$ ), 4.40 (s, 4H, ArCH), 4.35~4.32 (m, 8H,  $ArCH_2$ ), 3.67 (d,  $J = 7.0$  Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 2.17 (s, 16H,  $CH_2$ ), 1.35 (s, 12H,  $CH_3$ ), 1.01 (s, 12H,  $CH_3$ ). Anal Calc for  $C_{80}H_{92}O_8N_4$ : C 77.64; H 7.49; N 4.53%。Found: C 77.58; H 7.47; N 4.58%。

### 2.3.2. 2,8,14,20-四丙基-5,11,17,23-甲基-R(+)-1-甲基苄胺穴状物(9a)的合成

合成方法类似于 **8a**, 白色粉末状固体: 0.33 g, 产率: 89%。Anal Calc for  $C_{80}H_{92}O_8N_4$ : C 77.64; H 7.49;

N 4.53%。Found: C 77.68; H 7.47; N 4.47%。

### 2.3.3. 2,8,14,20-四甲基-S(-)-1-甲基苄胺-5,11,17,23-异丁基穴状物(8b)的合成

合成方法类似于 **8a**, 白色粉末状固体 0.33 g, 产率: 86%。Anal Calc for  $C_{84}H_{100}O_8N_4$ : C 77.98; H 7.79; N 4.33%。Found: C 77.94; H 7.82; N 4.37%。

### 2.3.4. 2,8,14,20-四异丁基-5,11,17,23-甲基-R(+)-1-甲基苄胺穴状物(9b)的合成

合成方法类似于 **8a**, 白色粉末状固体 0.32 g, 产率: 83%。Anal Calc for  $C_{84}H_{100}O_8N_4$ : C 77.98; H 7.79; N 4.33%。Found: C 77.95; H 7.76; N 4.36%。

## 2.4. 二硫代氨基-甲基穴状物配体的制备

所有的 4 种二硫代氨基-甲基穴状物配体(**10a~11b**)的制备及提纯方法均类似于 2,8,14,20-四甲基-二硫代丙胺基-5,11,17,23-四丙基穴状物配体(**10a**)的合成(图 3)。

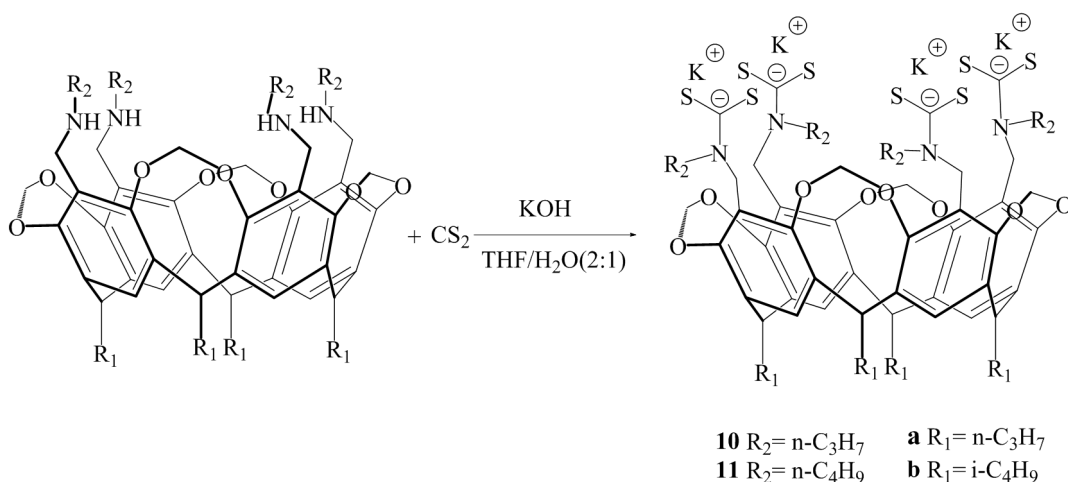


Figure 3. Synthesis of dithioaminomethylresorcinol calix[4]arene cavity ligands

图 3. 二硫代氨基-甲基间苯二酚杯[4]芳烃穴状物配体的制备

### 2,8,14,20-四甲基-二硫代丙胺基-5,11,17,23-四丙基穴状物配体制备(10a)

图 4 为 3,5-二甲基吡唑甲基穴状物苯二酚杯[4]芳烃配体(12a)的合成路线。

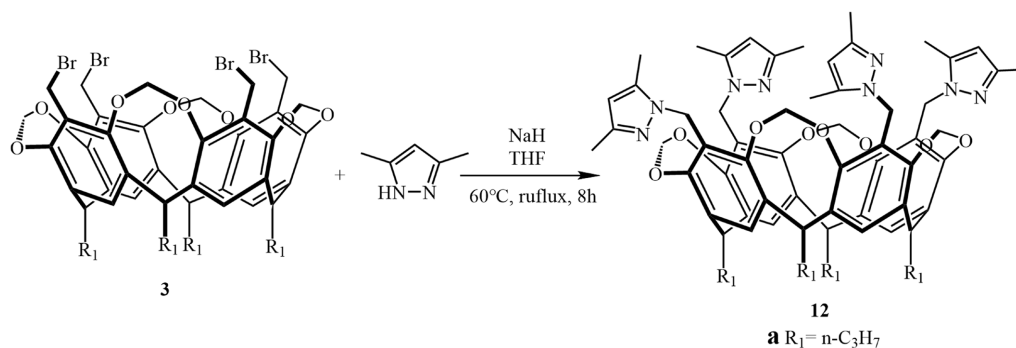
称取 **4a** (0.045 g, 0.046 mmol) 于 250 mL 烧瓶中, 加入 50 mL 混合溶剂中(THF/H<sub>2</sub>O = 2:1) 搅拌溶解, 加入 0.011 g 氢氧化钾和 CS<sub>2</sub> (12 μL, 0.2 mmol) 搅拌 1 h 得到 **10a** 配体溶液。

同样的方法得到配体溶液 2,8,14,20-四甲基-二硫代丁胺基-5,11,17,23-四丙基穴状物配体(**11a**), 2,8,14,20-四甲基-二硫代丙胺基-5,11,17,23-四异丁基穴状物配体(**10b**), 2,8,14,20-四甲基-二硫代丁胺基-5,11,17,23-四异丁基穴状物配体(**11b**)。

## 2.5. 3,5-二甲基吡唑甲基穴状物苯二酚杯[4]芳烃配体(12a)的合成

称取 NaH (0.335 g, 8.3 mmol) 溶解到 55 mL 新蒸 THF 中, 加入 3,5-二甲基吡唑 (0.804 g, 0.618 mmol), 再称取 **3a** (0.520 g, 0.618 mmol) 溶于 15 mL 新蒸 THF 中待完全溶解后逐滴滴加至 3,5-二甲基吡唑体系中, 搅拌 40 min 后, 加热至 65°C 回流 8 h。冷却至室温, 减压蒸馏除去 THF, 用二氯溶解后, 加乙醚重结晶, 将反应物抽滤除去溶剂, 并用乙醚洗涤, 减压除溶剂, 得到产物为淡黄色粉末 580 mg, 产率: 82%。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.11 (s, 4H, Ar-H), 5.71 (s, 4H, CH), 5.65 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.89



**Figure 4.** Synthesis of 3,5-dimethylpyrazole methyl calix[4]arene cavity ligands

**图 4.** 3,5-二甲基吡唑甲基穴状物苯二酚杯[4]芳烃配体的合成

(s, 8H, ArCH<sub>2</sub>), 4.75 (t, *J* = 8.1 Hz, 4H, Ar<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 4.26 (d, *J* = 7.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.17 (d, *J* = 7.1 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.14 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (d, *J* = 7.0 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.98 (t, *J* = 7.3 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>). IR (KBr 压片, cm<sup>-1</sup>): ν(C-N) 3470, 3410 (s); δ(N-H) 1615 (m); Pyraz 1555 (s); ν(C-N) 1422 (s); ν(C=N) 1302 (s); ν<sub>as</sub>(C-O-C) 1232; ν<sub>s</sub>(C-O-C) 1013 (s). Anal Calc for C<sub>68</sub>H<sub>80</sub>O<sub>8</sub>N<sub>8</sub>: C 71.81; H 7.09; N 9.85. Found: C 71.83; H 7.07; N 9.81.

## 2.6. 二硫代氨基 - 甲基穴状物配体与金属离子配位

所有的 4 种二硫代氨基 - 甲基穴状物配体(**10a**~**11b**)与金属离子(Mn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>)的配位实验均类似于 2,8,14,20-四甲基 - 二硫代丙胺基-5,11,17,23-四丙基穴状物配体(**10a**)与金属离子配位的方法。

配制浓度为 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> 的配体 **10a** 溶液, 取七份 4.0 mL 配体 **10a** 溶液, 分别加入 4.0 mL 浓度为 2.0 mmol·L<sup>-1</sup> 的二价过渡金属(Mn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>)溶液(溶剂为 THF/H<sub>2</sub>O = 2:1), 搅拌半小时, 取上层清液。分别测试配体 **10a** 及 **10a** 与金属离子混合溶液的紫外 - 可见吸收光谱。

## 2.7. 吡唑甲基穴状物配体与金属离子配位

以 THF 为溶剂配制浓度为 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> 的配体 **12a** 的溶液, 取五份 4.0 mL 的配体 **12a** 溶液, 分别加入 4.0 mL 溶解在 THF 中的浓度为 2.0 mmol·L<sup>-1</sup> 的二价过渡金属(Cu<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>)溶液, 搅拌半小时, 取上层清液。分别测试配体 **12a** 及 **12a** 与金属离子混合溶液的紫外 - 可见吸收光谱。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 化合物的结构表征分析

#### 3.1.1. 四胺甲基间苯二酚杯[4]芳烃穴状物的合成

化合物 **4a**, **4b**, **5a**, **5b**, **6a**, **6b**, **7a**, **7b** 具有类似的结构, 故以 **5a** 为例, 分析其核磁氢谱和红外光谱。**图 5** 为化合物 **5a** 的核磁氢谱图。由 **图 5** 可知: 3.51 ppm (标号 1) 处有 8 个 H 为间苯二酚杯[4]芳烃穴状物和正丁胺连接处亚甲基的 H; 7.03 ppm 处有 4 个 H 为杯[4]芳烃上等同 2 号位置的 H; 5.85 ppm 及 4.31 ppm 处有 8 个 H 为杯[4]芳烃两个羟基之间亚甲基上等同 3 号位置的 H。4.73~4.77 ppm 处有 4 个 H 为杯[4]芳烃上桥碳次亚甲基上等同 4 号位置的 H, 由 <sup>1</sup>H NMR 分析可知其峰信号与化合物 **5a** 分子结构相匹配。

**图 6** 为化合物 **5a** 的红外谱图。红外光谱图显示四胺甲基穴状物在 3318~3438 cm<sup>-1</sup> 范围内有一个强吸收峰, 是 C-N 的伸缩振动峰。在 1639 cm<sup>-1</sup> 附近出现的强吸收峰归属于 N-H 的伸缩振动峰。在 1232 cm<sup>-1</sup> 附近有一个强吸收峰, 是桥连的 C-O-C 的不对称伸缩振动峰。1104 cm<sup>-1</sup> 范围内处显示出一个强吸收峰, 为 N-H 的伸面内弯曲振动峰。在 1020 cm<sup>-1</sup> 附近出现的强吸收峰归属于桥连的 C-O-C 的对称伸缩振动峰。

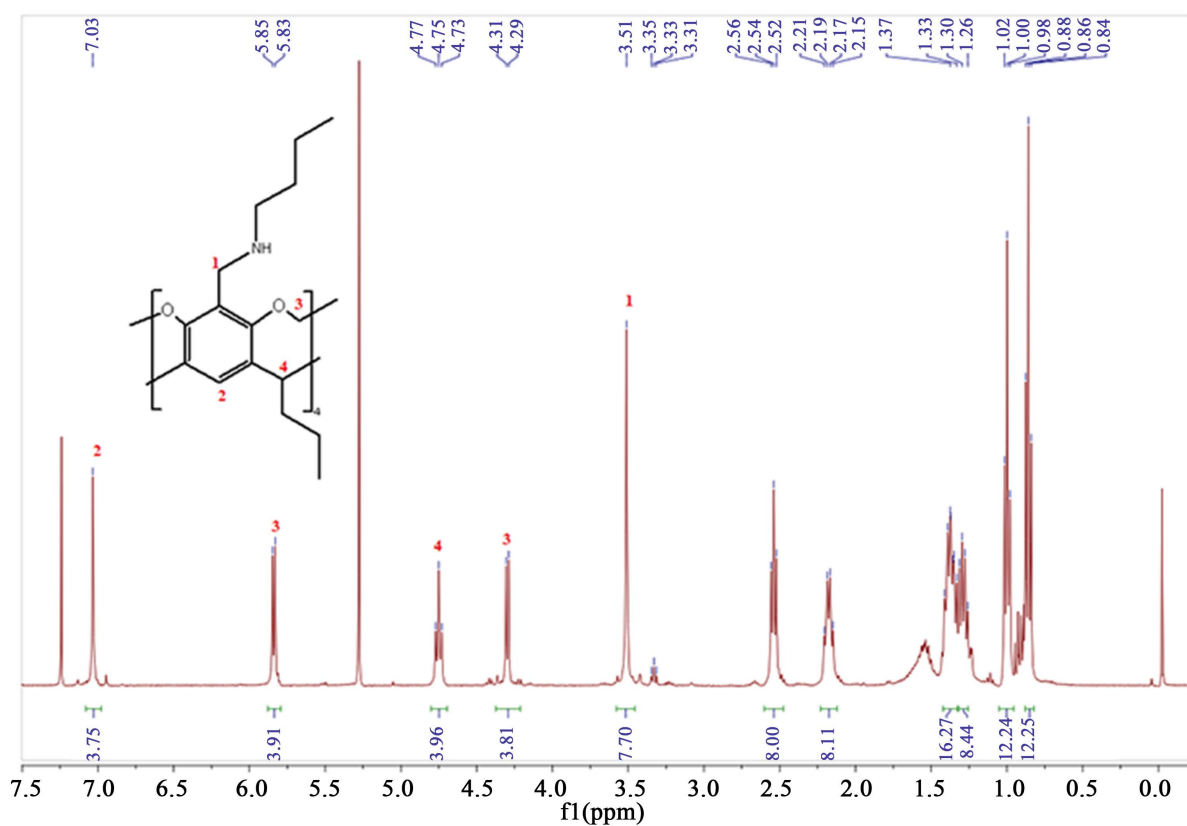


Figure 5.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2,8,14,20-tetramethyl-5,11,17,23-tetrapropyl cavity (**5a**)

图 5. 2,8,14,20-四甲基正丁胺-5,11,17,23-四丙基穴状物(**5a**)的核磁氢谱图

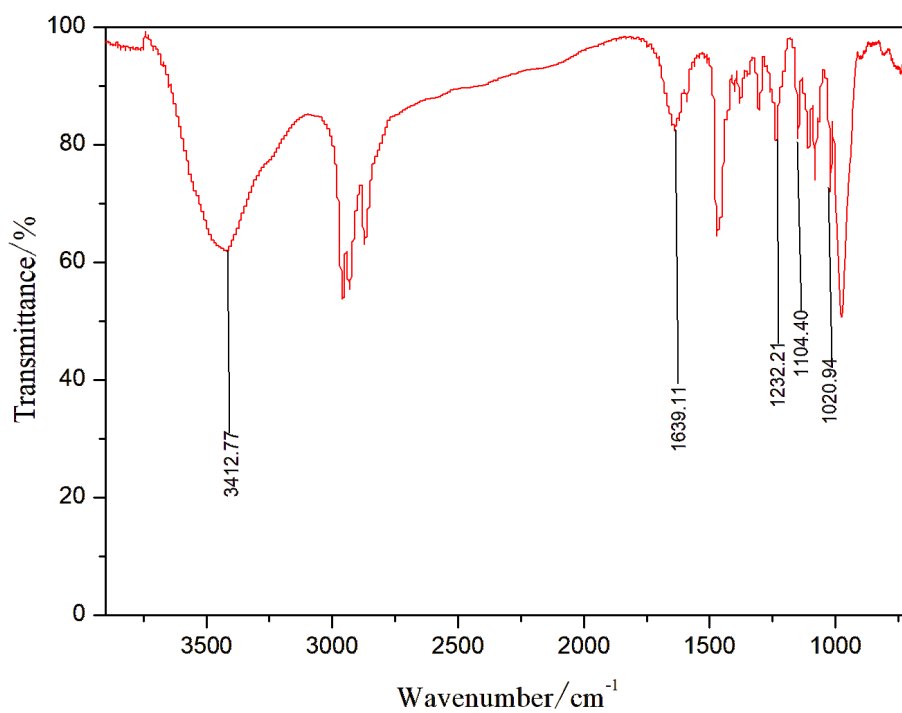
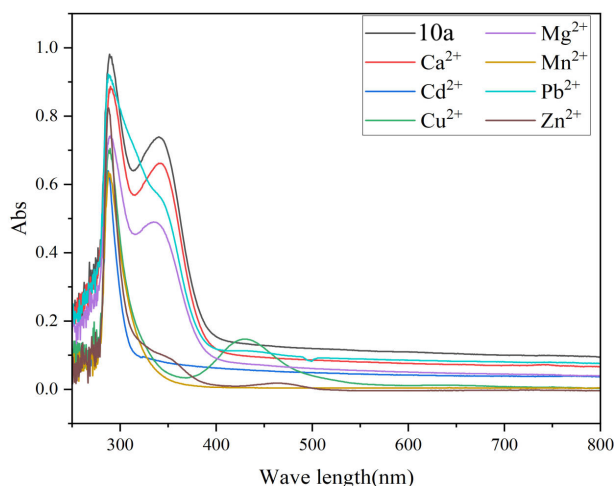


Figure 6. Infrared spectrum of 2,8,14,20-Tetramethylbutylamine-5,11,17,23-Tetrapropyl cavity (**5a**)

图 6. 2,8,14,20-四甲基正丁胺-5,11,17,23-四丙基穴状物(**5a**)的红外光谱图

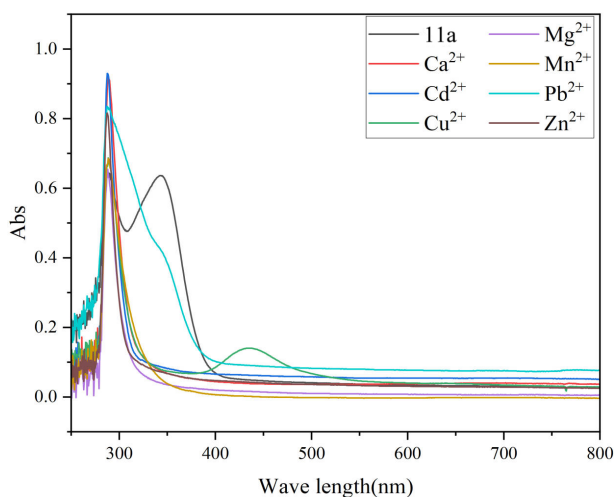


由于仲胺上的氢为活泼氢，其峰面积会明显减小。均在混合溶剂(THF/H<sub>2</sub>O = 2:1)中，以四胺甲基穴状物与 CS<sub>2</sub> 反应制得。为了稳定地保存合成的二硫代氨基配体，加入 KOH 形成钾盐进行保存。以四胺甲基穴状物为底物通过功能化衍生得到四胺甲基穴状物二硫代氨基配体，二硫代氨基配体可借助离子键来识别金属离子。用紫外光谱法研究了配体 **10a**、**10b**、**11a** 和 **11b** 与二价过渡金属离子(Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>)的相互作用，分别如图 7~10 所示。在配体 **10a**、**10b**、**11a** 和 **11b** 及其与金属离子配位的紫外光谱中可以看，280 nm 附近出现的吸收峰为苯环上的特征峰。340 nm 附近出现的峰为文献[26]中二硫代氨基的特征吸收峰，加入 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>配位后蓝移并减弱，可能是由于二硫代氨基甲酸中的硫原子与金属离子配位后，硫原子的电子云向金属离子的 d 轨道转移，从而降低了二硫代氨基内的  $\pi-\pi^*$  跃迁和  $p-\pi^*$  共轭效应。在配体 **10a**、**10b**、**11a** 和 **11b** 中加入 Cu<sup>2+</sup>后在 427 nm 附近有新的特征吸收峰出现，这可能是配位场作用下 Cu 原子的 d-d 跃迁吸收峰，表明配体 **10a**、**10b**、**11a** 和 **11b** 对 Cu<sup>2+</sup>有较好的识别作用。配体 **10a** 加入



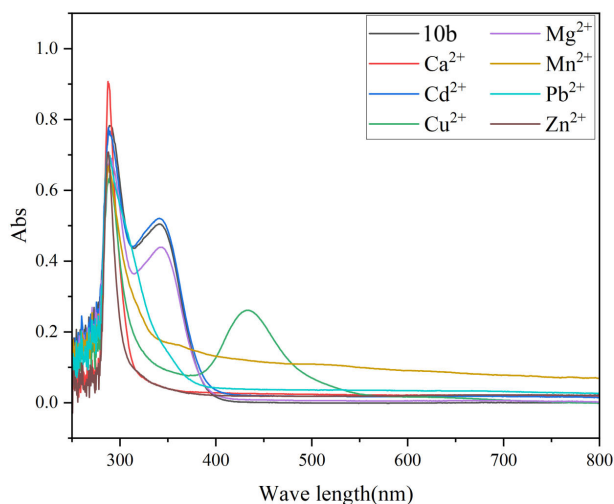
**Figure 7.** UV-Vis absorption spectrum of the interaction between dithioaminomethyl cavity ligand (**10a**) with metal ions

**图 7.** 二硫代氨基 - 甲基穴状物配体(**10a**)与金属离子作用的紫外吸收图谱



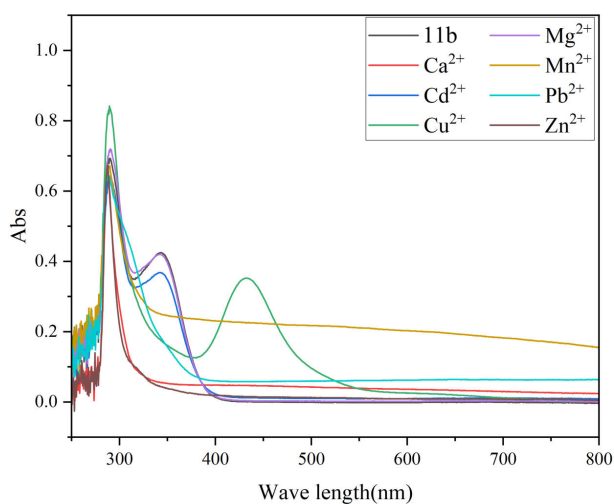
**Figure 8.** UV-Vis absorption spectrum of the interaction between dithioamino methyl cavity ligand (**11a**) and metal ions

**图 8.** 二硫代氨基 - 甲基穴状物配体(**11a**)与金属离子作用的紫外吸收图谱



**Figure 9.** UV-Vis absorption spectrum of the interaction between dithioamino methyl cavity ligand (**10b**) and metal ions

**图 9.** 二硫代氨基 - 甲基穴状物配体(**10b**)与金属离子作用的紫外吸收图谱



**Figure 10.** UV-Vis absorption spectrum of the interaction between dithioamino methyl cavity ligand (**11b**) and metal ions

**图 10.** 二硫代氨基 - 甲基穴状物配体(**11b**)与金属离子作用的紫外吸收图谱

Zn<sup>2+</sup>后在 460 nm 附近出现新的 Zn 的特征吸收峰,表明配体 **10a** 对 Zn<sup>2+</sup>有较好的识别作用。这也为进一步的研究提供了研究价值,后续会选择相应的金属盐与配体进行共晶,探索配体与金属的结构构象。

### 3.1.2. 手性胺甲基间苯二酚杯[4]芳烃穴状物的合成

室温下二氯甲烷溶甲基苄胺,反应结束用正己烷洗涤得到的产物为白色粉末状固体,产率可达 86%。化合物 **8a**, **8b**, **9a**, **9b** 具有类似的结构,故以 **8b** 为例,分析其核磁氢谱和红外光谱。图 11 为化合物 **8b** 的核磁氢谱图。由图 11 可知: 4.45 ppm (标号 1)处的 8 个 H 为间苯二酚杯[4]芳烃穴状物和 S-(-)-1-甲基苄胺连接处亚甲基的 H; 7.15 ppm 处有 4 个 H 为杯[4]芳烃上等同 2 号位置的 H; 6.05 ppm 及 4.33 ppm 处有 8 个 H 为杯[4]芳烃两个羟基之间亚甲基上等同 3 号位置的 H。4.93~4.95 ppm 处有 4 个 H 为杯[4]芳烃上桥碳次亚甲基上等同 4 号位置的 H,由 <sup>1</sup>H NMR 分析可知其峰信号与化合物 **8b** 的分子结构相匹配。

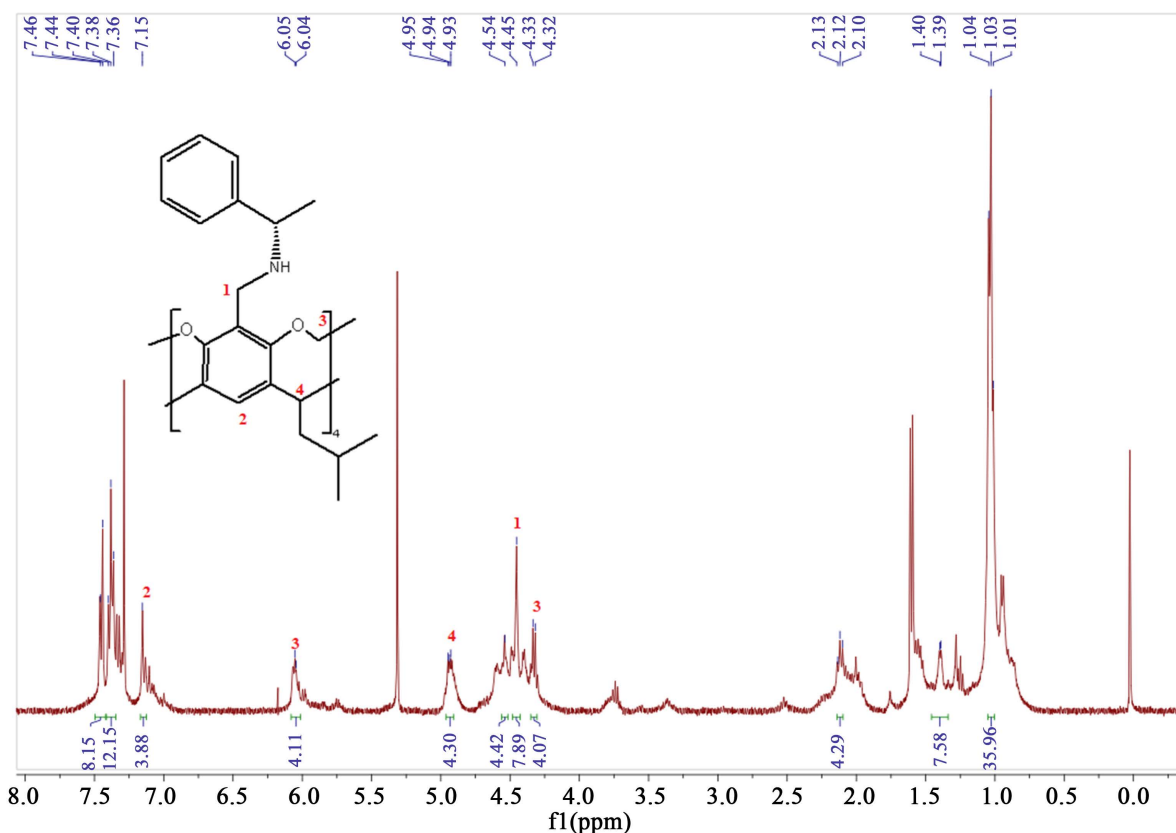


Figure 11.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2,8,14,20-tetramethyl-S-(-)-1-methylbenzylamine 5,11,17,23-tetraisobutyl cavity complex (**8b**)  
 图 11. 2,8,14,20-四甲基-S-(-)-1-甲基苄胺-5,11,17,23-四异丁基穴状物(**8b**)核磁氢谱

### 3.1.3. 3,5-二甲基吡唑甲基间苯二酚杯[4]芳烃穴状物的合成

3,5-二甲基吡唑甲基穴状物的合成参考文献[27] [28]的进行, 首先加入过量氢化钠以拔掉3,5-二甲基吡唑中氮上的氢, 再加入溶解在 THF 中的四溴甲基穴状物, 发生  $\text{S}_{\text{N}}1$  取代反应。减压蒸除溶剂, 用二氯溶解, 加乙醚重结晶, 得到 3,5-二甲基吡唑甲基穴状物。分析其核磁氢谱和红外光谱。图 12 为化合物 **12a** 的核磁氢谱图。由图 12 可知: 4.89 ppm (标号 1) 处的 8 个 H 为间苯二酚杯[4]芳烃穴状物和 3,5-二甲基吡唑连接处亚甲基的 H; 7.11 ppm 处有 4 个 H 为杯[4]芳烃上等同 2 号位置的 H; 5.66 ppm 及 4.27 ppm 处有 8 个 H 为杯[4]芳烃两个羟基之间亚甲基上等同 3 号位置的 H。4.73~4.77 ppm 处有 4 个 H 为杯[4]芳烃上桥碳次亚甲基上等同 4 号位置的 H, 由  $^1\text{H}$  NMR 分析可知其峰信号与化合物 **12a** 分子结构相匹配。

红外光谱图(图 13)显示 3,5-二甲基吡唑甲基穴状物在  $3470$ ,  $3410\text{ cm}^{-1}$  处出现两个强吸收峰, 是 C-N 的伸缩振动峰。在  $1615\text{ cm}^{-1}$  处出现的强吸收峰归属于 N-H 的伸缩振动峰。在  $1555\text{ cm}^{-1}$  处显示出一个强吸收峰, 为吡唑环的吸收峰。在  $1422\text{ cm}^{-1}$  处显示出一个强吸收峰, 为 C-N 的伸缩振动峰。在  $1302\text{ cm}^{-1}$  处显示出一个强吸收峰, 为 C=N 的伸缩振动峰。在  $1232\text{ cm}^{-1}$  处有一个强吸收峰, 是桥连的 C-O-C 的不对称伸缩振动峰。在  $1013\text{ cm}^{-1}$  处出现的强吸收峰归属于桥连的 C-O-C 的对称伸缩振动峰。

3,5-二甲基吡唑甲基穴状物 **12a** 可通过非共价键作用力或静电作用力识别金属离子, 3,5-二甲基吡唑甲基穴状物结构中含有吡唑环, 环上含有一对孤对电子对, 作为配体与金属之间产生作用力, 形成配位键。这里主要研究了配体 **12a** 与二价过渡金属离子( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ )的相互作用, 如图 14 所示。紫外光谱中, **12a** 在  $225\text{ nm}$  处出现的峰为 3,5-二甲基吡唑的吡唑环上的特征峰,  $280\text{ nm}$  附近出现的峰为苯环上的特征峰。在与二价金属离子混合后在  $290\text{ nm}$  附近均出现新的吸收峰, 这可能的原因有:

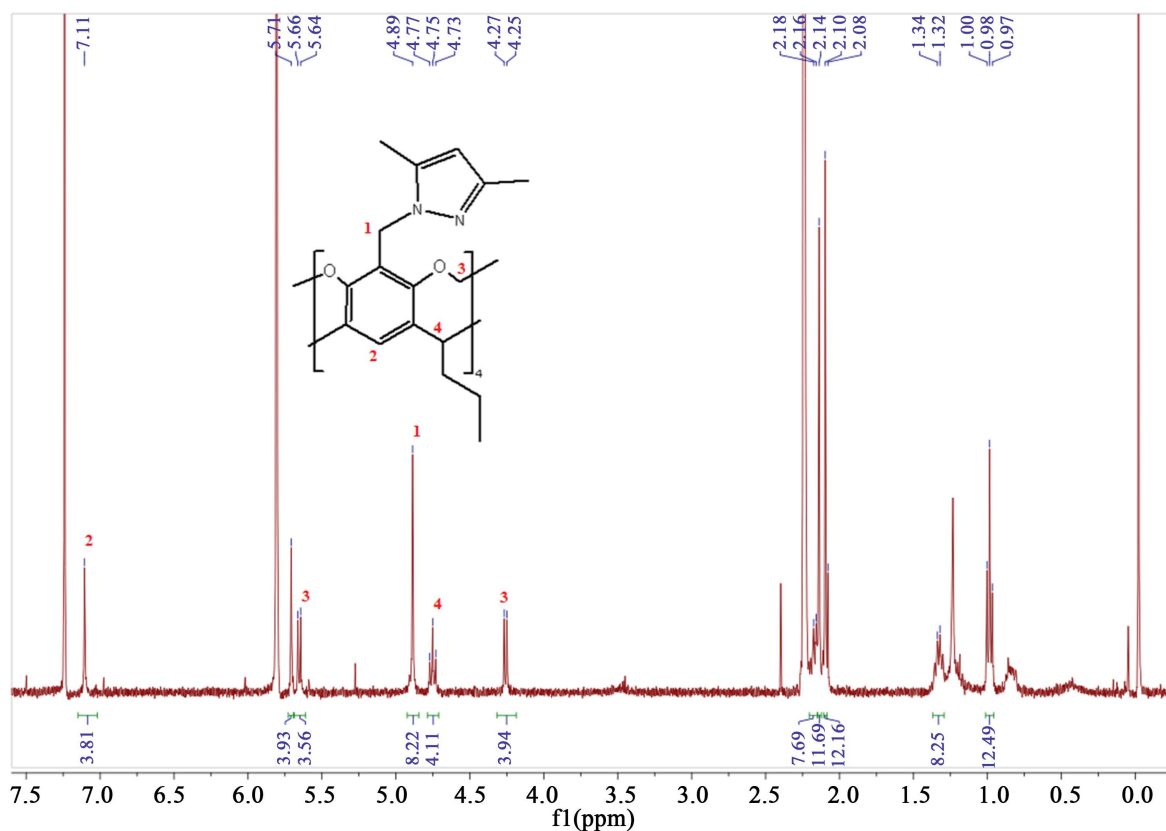


Figure 12.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2,8,14,20-tetramethyl-(3,5-dimethylpyrazole)-5,11,17,23-tetrapropyl cavity (**12a**)  
 图 12. 2,8,14,20-四甲基-(3,5-二甲基吡唑)-5,11,17,23-四丙基穴状物(**12a**)的核磁共振谱图

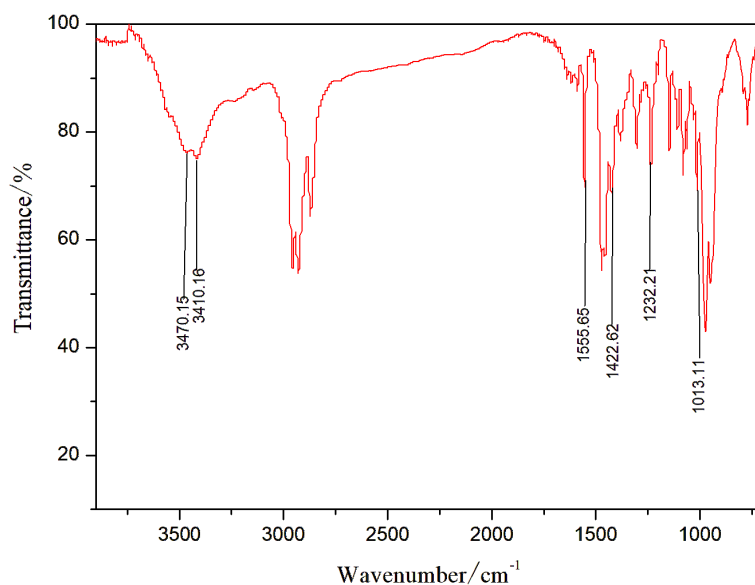
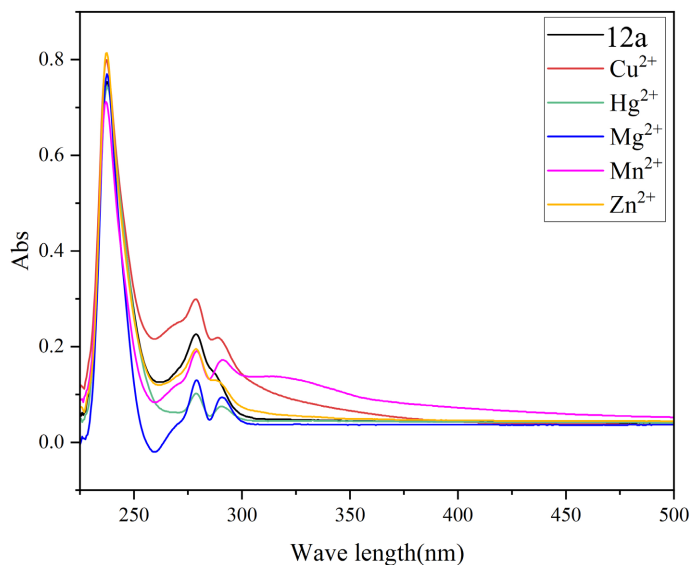


Figure 13. Infrared spectrum of 2,8,14,20-tetramethyl-(3,5-dimethylpyrazole)-5,11,17,23-tetrapropyl cavity (**12a**)  
 图 13. 2,8,14,20-四甲基-(3,5-二甲基吡唑)-5,11,17,23-四丙基穴状物(**12a**)的红外光谱图

配体与金属之间产生配位作用，配体与金属之间产生配位键，导致电子的转移和重新排列，从而产生新的

吸收峰。其中  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  加入后在 290 nm 处出现的新峰较为明显，这也说明合成产物 **12a** 对于  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  有较好的识别作用，而  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  相对  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  而言，产生的紫外吸收峰明显弱一些，当加入  $\text{Zn}^{2+}$  后在 290 nm 处出现的新峰过低或偏向于无。这表明合成配体对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  的识别作用较好，对  $\text{Zn}^{2+}$  的识别作用较差。这也为进一步的研究，即 3,5-二甲基吡唑甲基穴状物 **12a** 与金属配位结构的研究作出了一定的贡献，后续会选择相应的金属盐与配体进行共晶，探索配体与金属的结构构象。



**Figure 14.** UV-Vis absorption spectra of 2,8,14,20-tetramethyl-(3,5-dimethylpyrazole)-5,11,17,23-tetrapropyl cavity ligand and metal ions  
**图 14.** 2,8,14,20-四甲基-(3,5-二甲基吡唑)-5,11,17,23-四丙基穴状物配体与金属离子的紫外吸收图谱

#### 4. 结论

本文首先采用传统的酸催化法，高产率地合成了四甲基间苯二酚杯[4]芳烃，接着将相邻的酚羟基连接起来合成了四甲基穴状物。为了进一步进行修饰，对杯芳烃 C-2 位的甲基进行溴代，合成了四溴甲基穴状物，在此基础上进行的功能化修饰。四溴甲基穴状物与含不同的烷烃链的伯胺反应，合成了 **4a**、**4b**、**5a**、**5b**、**6a**、**6b**、**7a**、**7b**，并通过 FT-IR、 $^1\text{H}$  NMR、质谱和元素分析进行表征。在胺修饰的基础上合成了二硫代氨基甲基穴状物配体 **10a**、**11a**、**10b**、**11b**，同时通过紫外光谱法探索二硫代氨基配体与二价过渡金属离子的配位情况，表明二硫代氨基穴状物配体对  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  有明显的识别作用，对  $\text{Ca}^{2+}$  的识别作用较差。这为进一步的探究该类化合物作为金属配体与金属配位提供了很好的研究基础。

在四溴甲基穴状物 C-2 位置引入吡唑基团合成了 **12a**，通过 FT-IR、 $^1\text{H}$  NMR 和元素分析进行结构表征，并运用紫外-可见光谱法探索了 3,5-二甲基吡唑甲基穴状物配体与过渡金属离子的配位情况，表明 3,5-二甲基吡唑甲基穴状物配体对二价过渡金属离子有明显的配位的作用，其中对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  的识别作用较好，对  $\text{Zn}^{2+}$  的识别作用较差。这同样为进一步的探究该类化合物作为金属配体与金属配位提供了很好的研究基础。

#### 基金项目

国家自然科学基金(No. 90922008)资助项目。

## 参考文献

- [1] Cram, D.J., Karbach, S., Kim, H.E., Knobler, C.B., Maverick, E.F., Ericson, J.L. and Helgeson, R.C. (1988) Host-Guest Complexation. 46. Cavitands as Open Molecular Vessels form Solvates. *Journal of the American Chemical Society*, **110**, 2229-2237. <https://doi.org/10.1021/ja00215a037>
- [2] Bryant, J.A., Blanda, M.T., Vincenti, M. and Cram, D.J. (1991) Host-Guest Complexation. 55. Guest Capture during Shell Closure. *Journal of the American Chemical Society*, **113**, 2167-2172. <https://doi.org/10.1021/ja00006a040>
- [3] Irwin, J.L. and Sherburn, M.S. (2000) Practical Synthesis of Selectively Functionalized Cavitands. *The Journal of Organic Chemistry*, **65**, 602-605. <https://doi.org/10.1021/jo991185z>
- [4] Barrett, E.S., Irwin, J.L., Edwards, A.J. and Sherburn, M.S. (2004) Superbowl Container Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 16747-16749. <https://doi.org/10.1021/ja0444051>
- [5] Maharaj, F., Craig, D.C., Scudder, M.L., Bishop, R. and Kumar, N. (2007) Inclusion of Nitriles Inside and Outside the Molecular Bowls of Tetrabromo Calix[4]arene Hosts. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **59**, 17-24. <https://doi.org/10.1007/s10847-006-9288-6>
- [6] McKay, M.G., Friedrich, H.B. and Maguire, G.E. (2007) 7,11,15,28-Tetrakis (Bromomethyl)-1,21,23,25-Tetrapentyl-resorcin[4]arene Cavitand 0.415-Hydrate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, **E63**, o4345. <https://doi.org/10.1107/S1600536807050106>
- [7] Kobayashi, K. and Yamanaka, M. (2015) Self-Assembled Capsules Based on Tetrafunctionalized Calix[4]resorcinarene Cavitands. *Chemical Society Reviews*, **44**, 449-466. <https://doi.org/10.1039/C4CS00153B>
- [8] Nakazawa, J., Mizuki, M., Shimazaki, Y., Tani, F. and Naruta, Y. (2006) Encapsulation of Small Molecules by a Cavitand Porphyrin Self-Assembled via Quadruple Hydrogen Bonds. *Organic Letters*, **8**, 4275-4278. <https://doi.org/10.1021/ol061561j>
- [9] Harrison, R.G., Fox, O.D., Meng, M.O., Dalley, N.K. and Barbour, L.J. (2002) Cation Control of Pore and Channel Size in Cage-Based Metal-Organic Porous Materials. *Inorganic Chemistry*, **41**, 838-843. <https://doi.org/10.1021/ic011135o>
- [10] Buckley, B.R., Boxhall, J.Y., Page, P.C.B., Chan, Y., Elsegood, M.R., Heaney, H., White, A.H., *et al.* (2006) Mannich and O-Alkylation Reactions of Tetraalkoxyresorcin[4]arenes—The Use of Some Products in Ligand-Assisted Reactions. *European Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 5117-5134. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200600590>
- [11] Shirakawa, S. and Shimizu, S. (2008) Dehydrative Amination of Alcohols in Water Using a Water-Soluble Calix[4]resorcinarene Sulfonic Acid. *Synlett*, **2008**, 1539-1542. <https://doi.org/10.1002/chin.200843050>
- [12] Shimizu, S., Shimada, N. and Sasaki, Y. (2006) Mannich-Type Reactions in Water Using Anionic Water-Soluble Calixarenes as Recoverable and Reusable Catalysts. *Green Chemistry*, **8**, 608-614. <https://doi.org/10.1039/b603962f>
- [13] El Moll, H., Sémeril, D., Matt, D., Youinou, M.T. and Toupet, L. (2009) Synthesis of a Resorcinarene-Based Tetraphosphine-Cavitand and Its Use in Heck Reactions. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **7**, 495-501. <https://doi.org/10.1039/B813373E>
- [14] Monnereau, L., El Moll, H., Sémeril, D., Matt, D. and Toupet, L. (2014) Resorcinarenyl-Phosphines in Suzuki—Miyaura Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2014**, 1364-1372. <https://doi.org/10.1002/ejic.201301473>
- [15] 余璇, 王萌, 任晓亮, 等. 基于水溶性杯芳烃的超分子体系在药物传递中的应用[J]. 中国现代应用药学, 2022, 39(9): 1226-1234. <https://doi.org/10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2022.09.018>
- [16] 周永香, 张盼盼, 马建中, 等. 水溶性杯芳烃的合成及其与金属离子配合的研究进展[J]. 中国皮革, 2016, 45(10): 36-46. <https://doi.org/10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2016-010-008>
- [17] Shivanyuk, A., Spaniol, T.P., Rissanen, K., Kolehmainen, E. and Böhmer, V. (2000) Hydrogen-Bonded Analogues of Cavitands. *Angewandte Chemie International Edition*, **39**, 3497-3500. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20001002\)39:19<3497::AID-ANIE3497>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001002)39:19<3497::AID-ANIE3497>3.0.CO;2-N)
- [18] Korneeva, E.V., Smolentsev, A.I., Antzutkin, O.N. and Ivanov, A.V. (2019) Binding of Gold (III) with Silver (I) Dipropylthiocarbamate: Supramolecular Self-Assembly (Role of Secondary Au...S and Ag...S Bonds) and Thermal Behavior of the Ionic-Polymer Complex ([Au (S<sub>2</sub>CNPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][AgCl<sub>2</sub>])<sub>n</sub>. *Russian Chemical Bulletin*, **68**, 40-47. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2413-7>
- [19] Liu, J.L., Dong, X.P., Jia, A.Q., Xin, Z. and Zhang, Q.F. (2023) Single-Source Approach to Amorphous RuS<sub>2</sub> Materials Supported on SBA-15 and Their Catalytic Activity for Thiophene Hydrodesulfurization. *Journal of Porous Materials*, **30**, 175-182. <https://doi.org/10.1007/s10934-022-01330-1>
- [20] Fox, O.D., Drew, M.G., Wilkinson, E.J. and Beer, P.D. (2000) Cadmium- and Zinc-Directed Assembly of Nano-Sized, Resorcinarene-Based Host Architectures Which Strongly Bind C<sub>60</sub> Electronic Supplementary Information (ESI) Availa-

- ble: Synthetic, Spectroscopic and Crystallographic Data for 1-4. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b0/b000481m/>. *Chemical Communications*, No. 5, 391-392. <https://doi.org/10.1039/b000481m>
- [21] Fox, O.D., Drew, M.G. and Beer, P.D. (2000) Resorcinarene-Based Nanoarchitectures: Metal-Directed Assembly of a Molecular Loop and Tetrahedron. *Angewandte Chemie International Edition*, **39**, 135-140. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000103\)39:1<135::AID-ANIE135>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000103)39:1<135::AID-ANIE135>3.0.CO;2-N)
- [22] Fox, O.D., Cookson, J., Wilkinson, E.J., Drew, M.G., MacLean, E.J., Teat, S.J. and Beer, P.D. (2006) Nanosized Polymetallic Resorcinarene-Based Host Assemblies That Strongly Bind Fullerenes. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 6990-7002. <https://doi.org/10.1021/ja060982t>
- [23] Zhai, Q.Y., Su, J., Guo, T.T., Yang, J., Ma, J.F. and Chen, J.S. (2018) Two Porous Polyoxometalate-Resorcin[4]arene-Based Supramolecular Complexes: Selective Adsorption of Organic Dyes and Electrochemical Properties. *Crystal Growth & Design*, **18**, 6046-6053. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00891>
- [24] Liu, J.L., Liu, X.L., Jia, A.Q., Shi, H.T. and Zhang, Q.F. (2020) Supramolecular Structures and Crystal Stability of Diisobutylaminomethylated Calix[4]resorcinarenes. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **98**, 49-56. <https://doi.org/10.1007/s10847-020-01008-8>
- [25] Liu, J.L., Zhang, B.B., Jia, A.Q., Xin, Z.F. and Zhang, Q.F. (2021) Functionalized Resorcinarene as Organic Template for Preparation of Gold Nanoparticles. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **99**, 79-86. <https://doi.org/10.1007/s10847-020-01030-w>
- [26] Bélanger-Desmarais, N., Cooper, P.K. and Reber, C. (2017) Raman Spectroscopy and DFT Modeling of Au (I) Xanthates. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **27**, 68-75. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0576-y>
- [27] Frank, M., Maas, G. and Schatz, J. (2004) Calix[4]arene-Supported N-Heterocyclic Carbene Ligands as Catalysts for Suzuki Cross-Coupling Reactions of Chlorotoluene. *European Journal of Organic Chemistry*, **2004**, 607-613. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200300542>
- [28] Ehrhart, J., Planeix, J.M., Kyritsakas-Gruber, N. and Hosseini, M.W. (2009) Molecular Tectonics: Generation and Structural Studies on 1- and 2D Coordination Networks Based on a Meta-Cyclophane in 1,3-Alternate Conformation Bearing Four Pyrazolyl Units and Cobalt, Zinc and Copper Cations. *Dalton Transactions*, No. 32, 6309-6314. <https://doi.org/10.1039/b903674a>