

瓜环与长链二胺自组装实体结构考察

徐周庆^a 姚晓青^a 薛赛凤^{*,a} 祝黔江^a
陶朱^a 张建新^b 魏赞斌^c 龙腊生^{c*}^(a) 贵州大学应用化学研究所 贵阳 550025)^(b) 中国科学院贵州省天然产物重点实验室 贵阳 550002)^(c) 厦门大学化学与化工学院 厦门 361005)

摘要 以¹H核磁共振技术和X射线单晶衍射分析方法考察了3种瓜环与长链二胺(1,7-庚二胺与1,8-辛二胺)相互作用的结构特征。¹H NMR分析表明瓜环(Q[6]和Q[7])与有机二胺(1,7-庚二胺与1,8-辛二胺)有较强的相互作用,形成自组装类轮烷结构;Q[8]与1,7-庚二胺与1,8-辛二胺之间相互作用力相对较弱;晶体结构测定结果表明,六元瓜环与辛二胺自组装形成的类轮烷实体中,辛二胺是以直链状穿过六元瓜环的空腔,两配位氨基留在瓜环两端口之外。

关键词 瓜环,长链二胺,核磁共振,X射线单晶衍射,类轮烷

Investigation of Structures of the Self-assembled Pseudorotaxane of Cucurbiturils with Some Alkyldiamines

XU, Zhou-Qing^a YAO, Xiao-Qing^a XUE, Sai-Feng^{*,a} ZHU, Qian-Jiang^a
TAO, Zhu^a ZHANG, Jian-Xin^b WEI, Zhan-Bin^c LONG, La-Sheng^c^(a) Institute of Applied Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025)^(b) Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province, Guiyang 550002)^(c) Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The structures of self-assembled pseudorotaxane of cucurbit[*n*]urils (*n* = 6~8) with some alkyldiamines have been investigated by ¹H NMR technique and single crystal X-ray diffraction method. The results reveal that the interaction between cucurbit[6]uril or cucurbit[7]uril and 1,7-diaminoheptane or 1,8-diaminooctane is stronger than that between cucurbit[8]uril and 1,7-diaminoheptane or 1,8-diaminooctane, and the pseudorotaxanes of cucurbit[*n*]urils with the alkyldiamines were observed. Particularly, in the pseudorotaxane of cucurbit[6]uril with 1,8-diaminooctane, the amino groups of 1,8-diaminooctane are left outside the ports of cucurbit[6]uril.

Key words cucurbit[*n*]uril, alkyldiamine, NMR technique, single crystal X-ray diffraction, pseudorotaxane

瓜环(cucurbit[*n*]uril (*n* = 5~8,10) 记为 Q[*n*]) 是一类由 *n* 个甘脲单元和 2*n* 个亚甲基桥联起来的大环化合物^[1]。1905 年德国化学家 Behrend 等^[2] 首次制备了六元瓜环(Q[6]), 但直到 1981 年才由 Freeman 等^[3] 测得其单晶结构, 并以 cucurbituril 命名。由于上世纪末超分子化学的创立和主客体化学研究的兴起促使人们开始重视瓜环化学的研究, 瓜环主客体化学的研究也受到越来越广泛的关注^[4,5]。上世纪

末, 以澳大利亚 Day 为首的研究组和南韩 Kim 等的研究组几乎同时发现了五、七、八、十等其他多元瓜环(分别记为 Q[5], Q[7], Q[8] 及 Q[10])^[6~8]。这一结果无疑为萌发状瓜环的理论及应用研究扩展了更广阔的空间和可开拓的领域。近几年来有关瓜环化学的报道频繁, 其中有较多部分都是有关瓜环在轮烷、类轮烷、索烃以及超分子实体的研究^[9~17]。

* E-mail: gzutao@263.net

Received December 12, 2003; revised and accepted May 26, 2004.

国家自然科学基金(No. 200261002)、贵州省重点基金(No. 20023004)、贵州省国际合作(No. 200211003)资助项目。

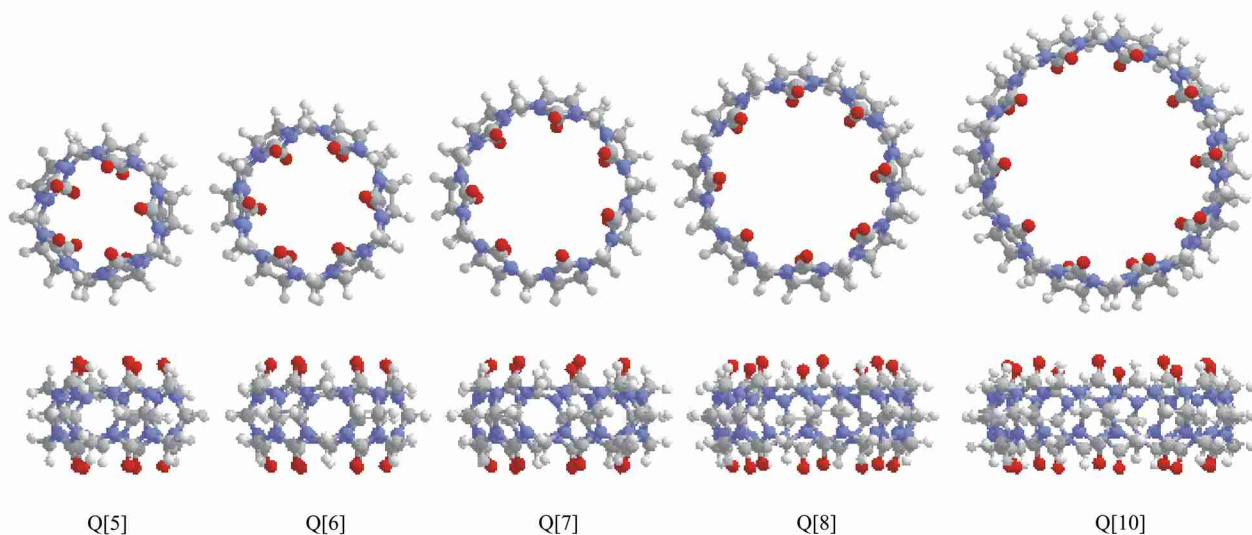


图1 瓜环结构示意图

Figure 1 Structures of the cucurbit[*n*]uril (*n* = 5 ~ 8, 10)

从瓜环结构示意图(图1)可以看出,瓜环在结构上具有以下特点:瓜环两端分别分布着与构成瓜环单体数相同的氧原子,以及通过亚甲基桥联甘脲所形成的环型笼体,而不同聚合度的瓜环具有不同大小的笼体空腔以及端口口径.瓜环的笼体空腔内部为疏水区,可以包结有机分子,空腔两端的羰基氧原子又形成了阳离子键位点,可以通过离子偶极作用或羰基可形成氢键作用来键合客体分子的带电部分,使配位更为稳定.瓜环的这种特殊结构使得它能够与大小适宜分子相互作用形成自组装的分子胶囊、包结化合物或轮烷、类轮烷等形式.这种作用可以通过多种手段来检测,核磁共振和X射线单晶衍射测定是最有效和最直接的方法.

对于瓜环与长链有机二胺自组装作用的热力学性质,德国学者 Buschmann 等^[18,19]作了较系统的研究,但对于它们相互作用结构特征的考察,以及瓜环与长链二胺相互作用形成的自组装实体晶体结构还未见报道.本文利用X射线单晶衍射和¹H核磁共振分析技术,选择1,7-庚二胺与1,8-辛二胺[记为C(7),C(8)],分别考察它们与Q[6],Q[7]和Q[8]相互作用的结构特征,为进一步合成多聚轮烷提供可行性依据.

1 实验部分

1.1 实验试剂

Q[6], Q[7]和Q[8]系本实验室制备分离^[20],C(7)与C(8)均购自北京百灵威公司,分析纯.

1.2 ¹H核磁共振谱的测定

¹H NMR谱在20℃下用VARIAN INOVA-400 M核磁共振仪测定,氘代水为溶剂.

1.3 晶体的制备及结构测定

将Q[*n*]与C(7)或C(8)按等摩尔数溶于一定量的水并

制成饱和溶液,过滤后将滤液置于离心管,静置至单晶出现,时间2周至半年不等.选取合适的单晶在Smart APEX CCD衍射仪收集数据.石墨单色化Mo K_α射线,λ=0.071073 nm.扫描方式为φ/2,于293 K进行测定,收集到总的有效衍射点为17705个,其中独立衍射点为7097个.进行了LP校正、经验吸收校正、线性校正.结构解析为直接方法(SHELXS-97),氢原子坐标由差值Fourier合成法得到.最后一轮最小二乘用5810个可观察点,修正470个可变参数.最后偏离因子分别为R₁=0.0690 [I>2σ(I)],R_w=0.2135 (all data).

2 结果与讨论

2.1 Q[*n*]与C(*n*)相互作用的¹H核磁共振谱

为讨论方便,把与直链二胺H₂N—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂…CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—NH₂的各亚甲基质子分别记为H₁,H₂,H₃和H₄.由于所选用的长链二胺中心对称,通常在D₂O中存在三组共振峰,离氨基较近的H₁,H₂以及离链端氨基较远的H₃和H₄,相隔三个以上亚甲基质子化学环境没有明显差异,其¹H核磁共振谱通常在同一化学位移位置上,均记为H.氨基质子在氘代水中发生重水交换而观察不到.

当长链二胺与瓜环相互作用形成自组装类轮烷时,由于瓜环笼体的屏蔽作用或端口的去屏蔽作用,导致碳链上各亚甲基上质子的化学环境发生变化,使长链二胺上各质子较之游离长链二胺各质子的化学位移有所不同.若碳链上质子向低场移动,则表明碳链上质子位于瓜环端口,反之,碳链上质子则位于瓜环笼体内部.采用滴定方法,可确认¹H核磁共振谱中游离或与瓜环发生作用的长链二胺,因此可根据核磁共振谱提供的信息,了解因相互作用形成自组装类轮烷的结构特征,以便为下一步合成轮烷提供可靠的结构信息.

¹H核磁共振谱图中瓜环H_b,及H_a,H_c分别表示瓜环结构中甘脲腰上的质子、以及连接甘脲的亚甲基质子(见图2).为了便于比较,图3给出了C(7)与C(8)的¹H核磁共振谱.从六元瓜环与二胺作用的谱图(图4a)可看出,在C(7)的H_a,H_b,H/H(游离二胺亚甲基上的质子峰)与H_a,H_b,H/H(与瓜环有相互作用的二胺亚甲基上的质子峰)中,H_a移向低场(δ=0.4),而H_b,H/H分别向高场移动了0.3和0.8.这表明所选用的二胺的直链部分—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—位于瓜环空腔内部,而靠近二胺两端氨基的—CH₂—则留在Q[6]的两端口.图4(b)中C(8)的情况与C(7)相似,H_a移向低场(δ=0.4),而H_b,H/H分别向高场移动了0.1和0.7.也就是说,所用长链二胺穿瓜环而过形成了自组装类轮烷结构.

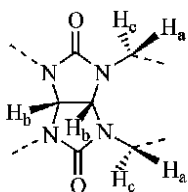


图2 瓜环的单元结构
Figure 2 Unit structure of cucurbit[6]uril

仔细比较与瓜环作用的C(7)和C(8)各质子发现:C(7)

上各质子的化学位移均略高于C(8)上相应各质子的化学位移.根据所用长链二胺上各质子受到瓜环屏蔽与去屏蔽作用结果容易理解,长链二胺—CH₂—CH₂—CH₂—…CH₂—CH₂—CH₂—部分与瓜环发生疏水性笼体作用,而两端口的偶极化羰基可能分别与二胺两端的氨基通过水分子键桥的氢键作用,发生亲水性的端口作用.由于C(7)上只有一个—CH₂—,而C(8)上有两个—CH₂—,形成的两类轮烷实体相比,C(7)上CH₂质子比C(8)上相应CH₂质子更靠近瓜环的中心位置,因而受到的屏蔽作用也较强,C(7)上各质子的化学位移也略高于C(8)上各质子.

另外,由于进入瓜环内部,各质子的化学环境亦发生改变,本来几乎是重叠在一起的CH₂,CH₂质子共振峰发生变化,CH₂更靠近瓜环的中心位置,其化学位移位于最高场处,CH₂质子共振峰则位于靠近其的低场区.

比较图5(a),(b)还可发现,其它质子情况基本相同,但类轮烷Q[7]-C(8)中C(8)H质子受到的是Q[7]端口的亲水性去屏蔽作用,而Q[7]-C(7)中C(7)H质子受到的却是Q[7]笼体疏水性屏蔽作用.因此,Q[7]-C(8)中H质子的化学位移向低场移动了0.2(H),而Q[7]-C(7)中H质子的化学位移向高场移动了0.1(H).从结构模式来看,Q[7]-C(7)中C(7)可能被包结在Q[7]的空腔内,这样的结构是不适宜于进一步合成轮烷化合物的;而Q[7]-C(8)中C(8)的两键合链端是外露在Q[7]端口,与Q[6]-C(7),Q[6]-C(8)一样,可用于进一步的轮烷合成.

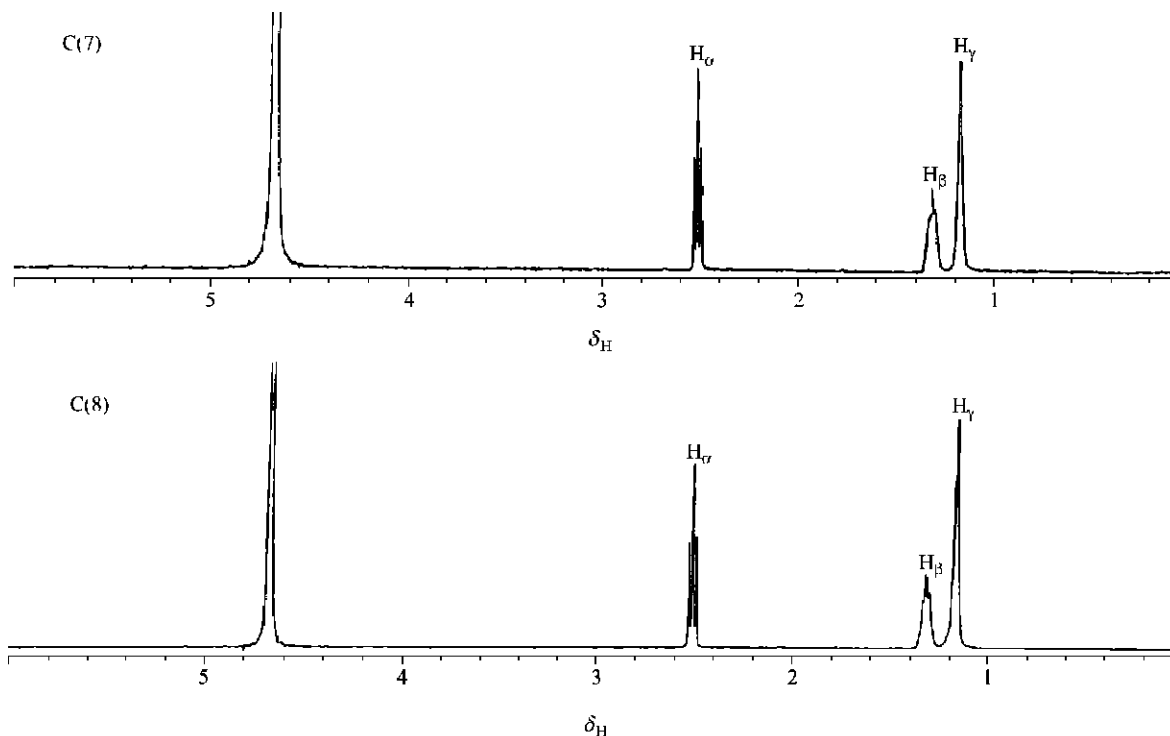


图3 C(7)和C(8)的¹H核磁共振谱
Figure 3 ¹H NMR spectra of C(7) and C(8)

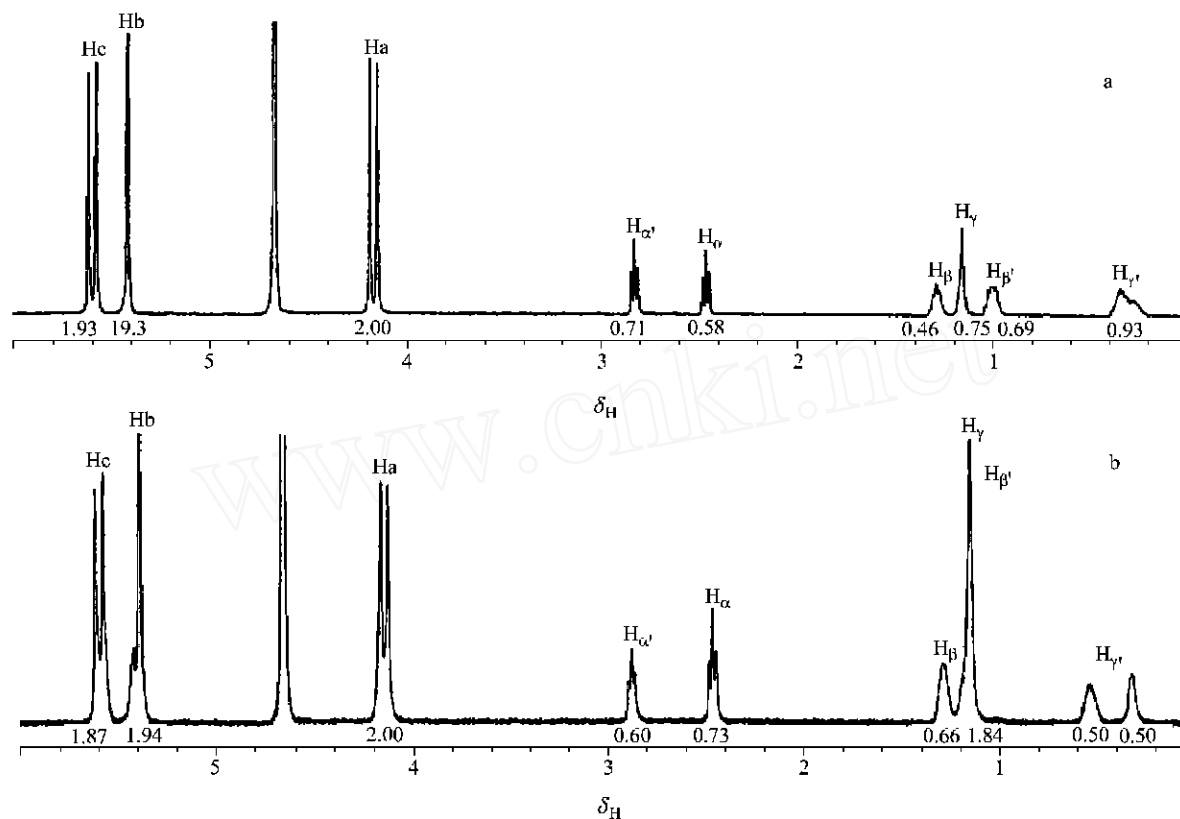


图4 Q[6]与C(7) (a)或与C(8) (b)相互作用的 ^1H 核磁共振谱
 Figure 4 ^1H NMR spectra of interaction of Q[6] with C(7) (a) or C(8) (b)

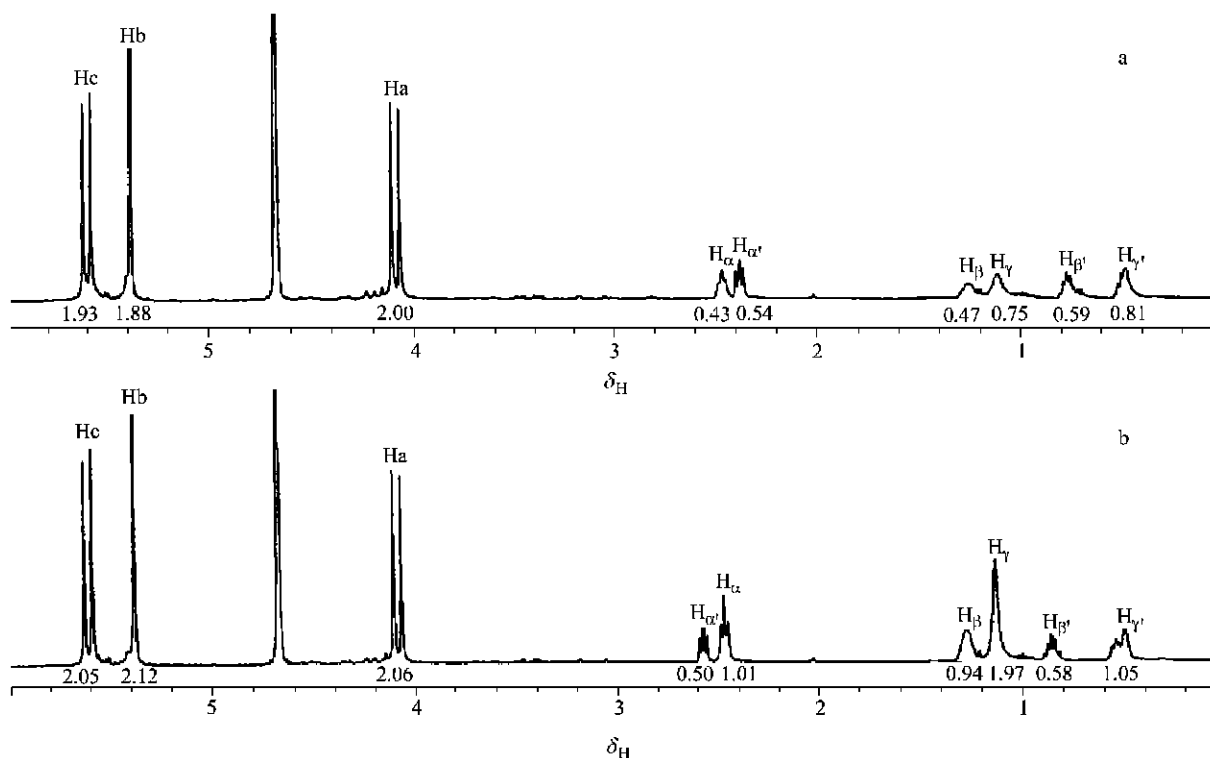


图5 Q[7]与C(7) (a)或与C(8) (b)相互作用的 ^1H 核磁共振谱
 Figure 5 ^1H NMR spectra of interaction of Q[7] with C(7) (a) or C(8) (b)

与 Q[6] 与长链二胺作用相比,在 Q[7] 与 C(7) 及与 C(8) 相互作用的图谱中(图 5), H 的化学位移变化较小,分别向高场或低场移动 0.2; H 则较明显地向高场移动(分别为 0.5, 0.4);而 H 中的 H 和 H 则略向低场移动了 0.2. 从这些实验结果可知, Q[7] 与所选二胺亦可形成类轮烷结构. 由于 Q[7] 的端口直径、以及笼体空腔较大,长链二胺进入时,有一定空间活动的余地,如可与瓜环端口平面成一定交角,以便使长链二胺疏水碳链尽可能多地与瓜环内腔发生笼体作用. 因此, H 受到较小的屏蔽或去屏蔽作用; H 更接近瓜环中心而受到较强的屏蔽作用. 另外,由于较大的空间,与 Q[6] 比较,中心位置的 H 和 H 与瓜环的作用可能较弱,因此,相应化学位移向高场移动的幅度也较小.

从图 6 可看出,在 Q[8] 与 C(7) 或 C(8) 的混合体系中,溶有相当数量溶解度非常小的 Q[8],这表明 Q[8] 可以与 C(7) 或 C(8) 发生相互作用^[20]. 但从图 6 仅观察到一组较钝的长链二胺的质子峰,由于 Q[8] 的端口、笼体空腔较 Q[6] 以及 Q[7] 都大,长链二胺与 Q[8] 间的相互作用较弱或长链二胺进出瓜环的频率大于核磁共振谱仪的工作时间频率. 因此, Q[8] 与 C(7) 或 C(8) 作用产物的不稳定性可能不适宜于进一步轮烷的合成.

根据相互作用时,长链二胺上各亚甲基质子受瓜环的屏蔽或去屏蔽作用,可用 ^1H NMR 技术研究所形成的类轮烷的结构特征. 对于进入瓜环的长链二胺的详细结构还可通过它们晶体结构的测定进行考察.

2.2 晶体结构描述

在所制备的若干类轮烷实体晶体中,只测定得到 Q[6] 与 C(8) 形成的晶体结构. 图 7(a) 和 (b) 给出了 Q[6]-C(8) 自组装类轮烷结构及其晶胞图. 该晶体属于三斜晶系,空间群为 $P-1$, $a = 1.1180(3)$ nm, $b = 1.2491(3)$ nm, $c = 1.2586(3)$ nm; $\alpha = 104.822(4)^\circ$, $\beta = 97.048(4)^\circ$, $\gamma = 110.339(4)^\circ$; $V = 1.5490(6)$ nm³. $D_c = 1.566$ g/cm³, $Z = 2$, $F(000) = 758$, $R_1 = 0.0690$ [$I > 2(I)$], $R_w = 0.2135$ (all data); 非氢原子坐标及热参数、部分键长和键角分别列于表 1~3.

由图 7(a) 和 (b) 可以看出谱图只给出了单晶分子的一半和晶包的一半. 为能够更直观的看出瓜环和辛二胺的结合状态,可以在应用程序上对分子的晶体结构进行修复,并进行一定角度的旋转,可得到完整的 Q[6]-C(8) 自组装类轮烷结构图[图 7(c) 及 (d)]. 由该晶体结构图可以看出:六元瓜环与辛二胺自组装成类轮烷,辛二胺呈直链状穿过瓜环空腔,辛二胺两端的氨基处在瓜环空腔外.

通过核磁共振分析及 X 射线单晶衍射分析方法,证明瓜环(Q[6] 和 Q[7]) 与有机二胺[C(7) 与 C(8)] 之间有较强的相互作用, Q[8] 与各有机二胺[C(7) 与 C(8)] 之间相互作用力相对较弱; C(8) 是以直链状穿过六元瓜环而形成自组装类轮烷. 实验结果还表明, C(7) 或 C(8) 与 Q[6]; C(8) 与 Q[7] 形成自组装类轮烷时链端的两键合氨基仍然留在瓜环的两端口之外,因此有可能进一步与诸如过渡金属等离子形成配合物,进而形成轮烷或多聚轮烷以及分子项链等自组装超分子结构.

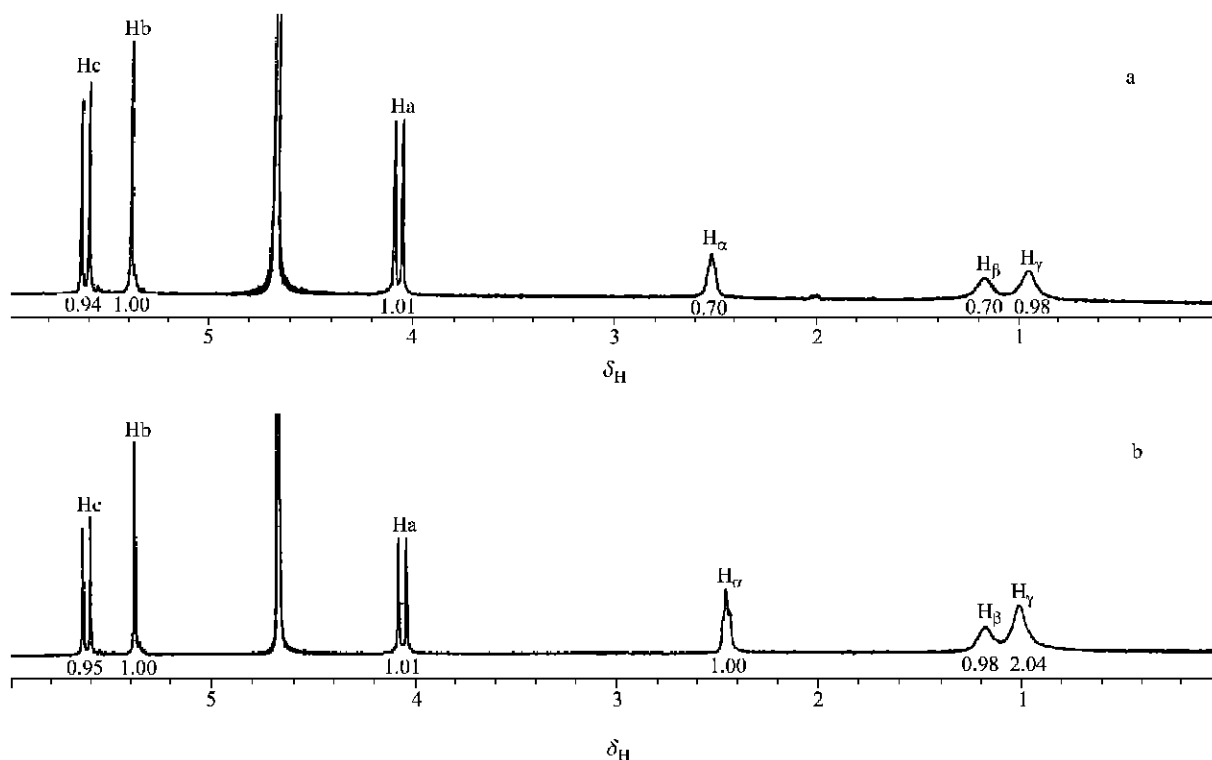


图 6 Q[8] 与 C(7) (a) 或与 C(8) (b) 相互作用的 ^1H 核磁共振谱
Figure 6 ^1H NMR spectra of interaction of Q[8] with C(7) (a) or C(8) (b)

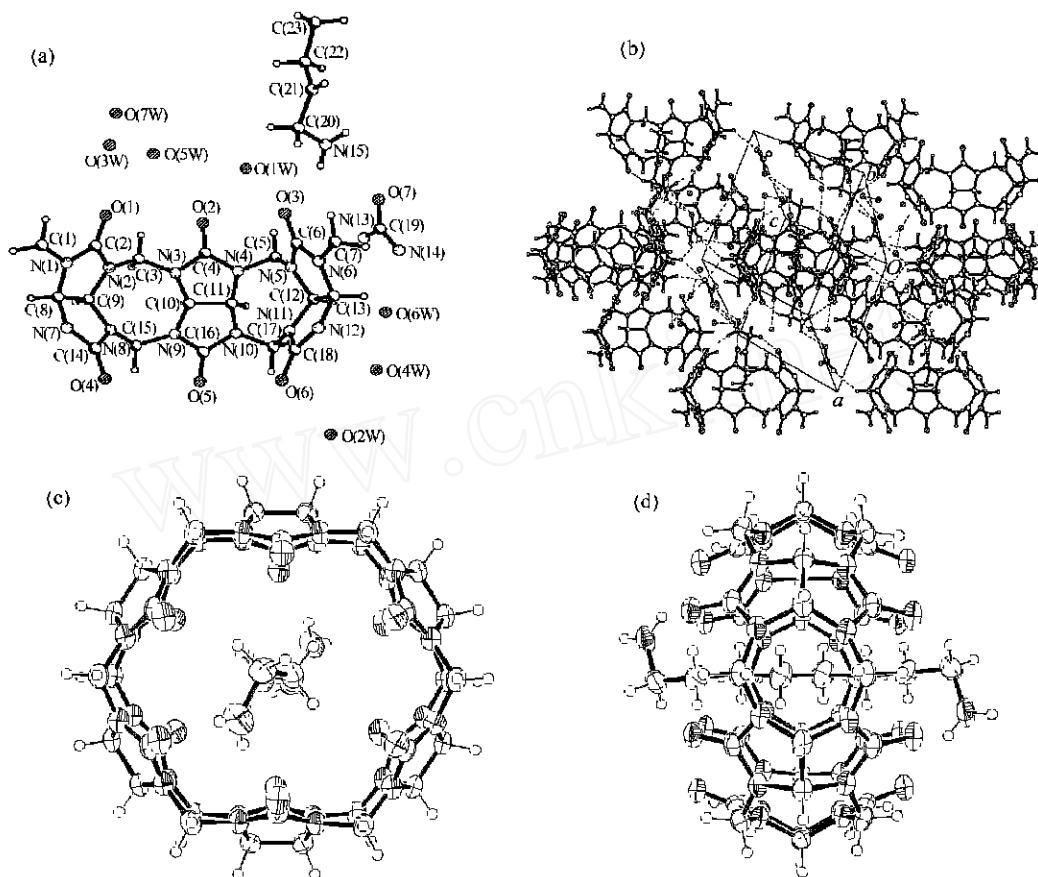


图7 Q[6]-C(8)自组装类轮烷结构(a, c, d)及其晶胞图(b)

Figure 7 Structure (a, c, d) and unit cell (b) of the self-assembled pseudorotaxane of Q[6]-C(8)

表1 非氢原子的坐标 ($\times 10^4$) 和热参数 ($\times 10 \text{ nm}^2$)

Table 1 Non-hydrogen atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic thermal parameters ($\times 10 \text{ nm}^2$)

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
O(1)	4001.3(17)	5413.7(17)	8684.2(15)	45.2(4)	C(5)	1089(2)	1030(2)	4416(2)	38.3(5)
O(2)	1778.5(17)	2803.7(16)	6599.2(16)	45.1(4)	C(6)	1014.7(19)	2404.8(19)	3333.5(18)	32.8(4)
O(3)	4737(16)	2926.1(16)	3914.7(14)	42.9(4)	C(7)	936(2)	3324(2)	1822(2)	40.3(5)
O(4)	8447.5(18)	4269.1(17)	6808.5(16)	47.2(4)	C(8)	7221(2)	5564(2)	8994.6(18)	36.2(5)
O(5)	6258.6(17)	1662.4(17)	4873.2(16)	46.0(4)	C(9)	6395(2)	4202(2)	8700.0(18)	36.1(5)
O(6)	5041.5(17)	1928.2(17)	2175.8(16)	47.3(4)	C(10)	3960(2)	1373(2)	6553(2)	36.4(5)
O(7)	-2238(5)	662(4)	2010(5)	161(2)	C(11)	3079(2)	755(2)	5343.7(19)	36.5(5)
N(1)	6239.3(19)	6064.1(18)	8916.7(17)	39.1(4)	C(12)	1856(2)	9779(19)	2605.9(19)	35.1(4)
N(2)	5062.2(19)	4123.4(18)	8507.0(17)	38.8(4)	C(13)	1788(2)	1682(2)	1773.4(18)	35.2(4)
N(3)	3555.6(18)	2342.5(17)	7009.2(16)	36.5(4)	C(14)	7807(2)	4494(2)	7483.8(19)	36.6(5)
N(4)	2199.3(19)	1371.9(18)	5334.4(16)	38.2(4)	C(15)	6444(2)	2386(2)	7265(2)	39.8(5)
N(5)	1413.7(18)	1542.3(17)	3536.1(16)	35.8(4)	C(16)	5282(2)	1501.7(19)	5256(2)	36.6(5)
N(6)	1330.7(19)	2564.4(17)	2353.9(16)	37.3(4)	C(17)	3680(3)	477(2)	3433(2)	40.1(5)
N(7)	7981.1(19)	5608.4(18)	8140.4(17)	38.8(4)	C(18)	3921(2)	1770.4(19)	2227.8(18)	35.1(4)
N(8)	6783(2)	3666.7(18)	7713.8(17)	39.9(4)	C(19)	-1641(3)	50(3)	1779(3)	62.6(8)
N(9)	5272.8(19)	1754.1(18)	6370.6(17)	39.4(4)	C(20)	-1630(2)	4178(3)	4093(2)	50.5(6)

续表

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$	Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
N(10)	4022.5(19)	9945.1(18)	4645.4(16)	38.3(4)	C(21)	-2652(3)	4678(2)	3961(2)	51.8(6)
N(11)	3218.1(19)	1166.2(17)	2859.4(16)	37.0(4)	C(22)	-3620(3)	4449(3)	4687(2)	49.5(6)
N(12)	3118.0(19)	2153.2(18)	1652.9(16)	37.4(4)	C(23)	-4530(3)	5091(3)	4617(3)	55.3(7)
N(13)	-1436(4)	-510(5)	2371(5)	134(2)	O(1W)	-883(3)	2133(3)	6248(4)	109.8(12)
N(14)	-1218(3)	12(3)	930(3)	871.(10)	O(2W)	4949(4)	-919(4)	942(3)	110.9(11)
N(15)	2169(2)	2858(2)	3590(2)	578.(6)	O(3W)	2444(4)	6861(4)	8736(3)	123.3(14)
C(1)	6537(2)	7338(2)	9226.4(19)	39.5(5)	O(4W)	2256(4)	-1145(4)	454(3)	124.8(12)
C(2)	4998(2)	5220(2)	8687.3(17)	35.6(5)	O(5W)	1045(8)	4584(9)	8463(7)	23.2(3)
C(3)	3933(2)	3017(2)	8204.9(19)	39.5(5)	O(6W)	-110(8)	-2174(6)	1208(5)	22.6(4)
C(4)	2443(2)	2230.2(19)	6337.6(19)	34.8(4)	O(7W)	646(17)	548(3)	9999(19)	30.8(14)

表 2 Q[6]-C(8) 自组装类轮烷结构的键长 (nm)

Table 2 Bond lengths of the self-assembled pseudorotaxane of Q[6]-C(8) (nm)

O(1) —C(2)	0.1219(3)	N(3) —C(10)	0.1446(3)	N(8) —C(14)	0.1369(3)	N(12) —C(13)	0.1440(3)
O(2) —C(4)	0.1218(3)	N(3) —C(3)	0.1449(3)	N(8) —C(15)	0.1444(3)	N(13) —C(19)	0.1197(6)
O(3) —C(6)	0.1210(3)	N(4) —C(4)	0.1356(3)	N(8) —C(9)	0.1444(3)	N(14) —C(19)	0.1218(4)
O(4) —C(14)	0.1217(3)	N(4) —C(5)	0.1445(3)	N(9) —C(16)	0.1359(3)	N(15) —C(20)	0.1471(4)
O(5) —C(16)	0.1221(3)	N(4) —C(11)	0.1445(3)	N(9) —C(15)	0.1439(3)	C(1) —N(12)	0.1439(3)
O(6) —C(18)	0.1211(3)	N(5) —C(6)	0.1368(3)	N(9) —C(10)	0.1444(3)	C(7) —N(7)	0.1441(3)
O(7) —C(19)	0.1184(6)	N(5) —C(5)	0.1437(3)	N(10) —C(16)	0.1356(3)	C(8) —C(9)	0.1544(3)
N(1) —C(2)	0.1360(3)	N(5) —C(12)	0.1440(3)	N(10) —C(17)	0.1439(3)	C(10) —C(11)	0.1544(3)
N(1) —C(1)	0.1442(3)	N(6) —C(6)	0.1367(3)	N(10) —C(11)	0.1455(3)	C(12) —C(13)	0.1541(3)
N(1) —C(8)	0.1445(3)	N(6) —C(13)	0.1443(3)	N(11) —C(18)	0.1366(3)	C(20) —C(21)	0.1491(4)
N(2) —C(2)	0.1359(3)	N(6) —C(7)	0.1445(3)	N(11) —C(17)	0.1437(3)	C(21) —C(22)	0.1500(4)
N(2) —C(3)	0.1431(3)	N(7) —C(14)	0.1357(3)	N(11) —C(12)	0.1438(3)	C(22) —C(23)	0.1505(4)
N(2) —C(9)	0.1445(3)	N(7) —C(7)	0.1441(3)	N(12) —C(18)	0.1369(3)	C(23) —C(23)	0.1510(6)
N(3) —C(4)	0.1357(3)	N(7) —C(8)	0.1450(3)	N(12) —C(1)	0.1439(3)	O(7W) —O(7W)	0.153(4)

表 3 Q[6]-C(8) 自组装类轮烷结构的键角 (°)

Table 3 Bond angles of self-assembled pseudorotaxane of Q[6]-C(8) (°)

C(2) —N(1) —C(1)	122.77(19)	C(14) —N(8) —C(9)	112.08(19)	N(5) —C(5) —N(4)	113.78(18)
C(2) —N(1) —C(8)	112.66(19)	C(15) —N(8) —C(9)	122.76(19)	O(3) —C(6) —N(6)	126.3(2)
C(1) —N(1) —C(8)	123.8(2)	C(16) —N(9) —C(15)	123.35(19)	O(3) —C(6) —N(5)	126.1(2)
C(2) —N(2) —C(3)	123.61(19)	C(16) —N(9) —C(10)	112.5(2)	N(6) —C(6) —N(5)	107.63(18)
C(2) —N(2) —C(9)	112.62(19)	C(15) —N(9) —C(10)	124.07(19)	N(7) —C(7) —N(6)	113.29(18)
C(3) —N(2) —C(9)	123.72(19)	C(16) —N(10) —C(17)	122.42(19)	N(1) —C(8) —N(7)	115.96(18)
C(4) —N(3) —C(10)	111.91(19)	C(16) —N(10) —C(11)	112.55(19)	N(1) —C(8) —C(9)	103.11(18)
C(4) —N(3) —C(3)	121.27(18)	C(17) —N(10) —C(11)	123.2(2)	N(7) —C(8) —C(9)	103.06(17)
C(10) —N(3) —C(3)	121.96(18)	C(18) —N(11) —C(17)	122.42(19)	N(8) —C(9) —N(2)	115.47(19)
C(4) —N(4) —C(5)	123.02(19)	C(18) —N(11) —C(12)	112.77(18)	N(8) —C(9) —C(8)	103.35(17)
C(4) —N(4) —C(11)	112.30(19)	C(17) —N(11) —C(12)	122.11(19)	N(2) —C(9) —C(8)	103.22(17)
C(5) —N(4) —C(11)	124.32(19)	C(18) —N(12) —C(1)	122.48(19)	N(9) —C(10) —N(3)	114.85(19)
C(6) —N(5) —C(5)	122.98(18)	C(18) —N(12) —C(13)	112.80(18)	N(9) —C(10) —C(11)	103.51(18)
C(6) —N(5) —C(12)	112.32(18)	C(1) —N(12) —C(13)	122.35(19)	N(3) —C(10) —C(11)	102.93(17)
C(5) —N(5) —C(12)	122.58(18)	N(12) —C(1) —N(1)	113.74(18)	N(4) —C(11) —N(10)	115.56(18)

续表

C(6) —N(6) —C(13)	112.66(18)	O(1) —C(2) —N(1)	126.2(2)	N(4) —C(11) —C(10)	103.07(17)
C(6) —N(6) —C(7)	122.76(18)	O(1) —C(2) —N(2)	125.6(2)	N(10) —C(11) —C(10)	102.50(18)
C(13) —N(6) —C(7)	122.80(19)	N(1) —C(2) —N(2)	108.16(19)	N(11) —C(12) —N(5)	114.95(18)
C(14) —N(7) —C(7)	121.87(19)	N(2) —C(3) —N(3)	113.58(17)	N(11) —C(12) —C(13)	103.38(17)
C(14) —N(7) —C(8)	112.39(19)	O(2) —C(4) —N(3)	125.5(2)	N(5) —C(12) —C(13)	103.71(17)
C(7) —N(7) —C(8)	123.6(2)	O(2) —C(4) —N(4)	126.1(2)	N(12) —C(13) —N(6)	115.56(19)
C(14) —N(8) —C(15)	122.20(19)	N(3) —C(4) —N(4)	108.45(18)	N(12) —C(13) —C(12)	103.19(17)
N(6) —C(13) —C(12)	103.01(17)	N(10) —C(16) —N(9)	108.35(19)	N(13) —C(19) —N(14)	120.1(5)
O(4) —C(14) —N(7)	126.0(2)	N(11) —C(17) —N(10)	113.59(17)	N(15) —C(20) —C(21)	112.2(2)
O(4) —C(14) —N(8)	126.0(2)	O(6) —C(18) —N(11)	126.5(2)	C(20) —C(21) —C(22)	115.9(2)
N(7) —C(14) —N(8)	108.01(19)	O(6) —C(18) —N(12)	126.3(2)	C(21) —C(22) —C(23)	113.5(2)
N(9) —C(15) —N(8)	114.00(18)	N(11) —C(18) —N(12)	107.25(18)	C(22) —C(23) —C(20)	113.9(3)
O(5) —C(16) —N(10)	126.1(2)	O(7) —C(19) —N(13)	121.3(5)		
O(5) —C(16) —N(9)	125.5(2)	O(7) —C(19) —N(14)	118.6(5)		

References

- Zhang, G. L.; Xu, Z. Q.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Tao, Z. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2003**, *19*, 655 (in Chinese). (张桂玲, 徐周庆, 薛赛凤, 祝黔江, 陶朱, 无机化学学报, **2003**, *19*, 655.)
- Behrend, R.; Meyer, E.; Rusche, F. U. *Liebigs. Ann. Chem.* **1905**, *339*, 1.
- Freeman, W. A.; Mock, W. L.; Shih, N. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7367.
- Mustapha, H. E.; Young, H. K.; Luhmer, M.; Kim, K.; Bartik, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **2001**, (11), 2104.
- Neugebauer, R.; Knoche, W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1998**, (3), 529.
- Day, A. I.; Arnold, A. P. *WO 0068232*, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, *133*, 362775k].
- Day, A. I.; Blanck, R. J.; Arnold, A. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 275.
- Kim, J.; Jung, I. S.; Kim, S. Y.; Lee, E.; Kang, J. K.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 540.
- Sokolov, M. N.; Dybtsev, D. N.; Fedin, V. P. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 1041.
- Zhang, H. Z.; Paulsen, E. S.; Walker, K. A.; Krakowiak, K. E.; Dearden, D. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9284.
- Kim, K.; Jeon, W. S.; Kang, J. K.; Lee, J. W.; Jon, S. Y.; Kim, T.; Kim, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2293.
- Samsonenko, D. G.; Geras 'ko, O. A.; Mit 'kina, T. V.; Lipkowski, J.; Virovets, A. V.; Fenske, D.; Fedin, V. P. *Russ. J. Coord. Chem.* **2003**, *29*, 166.
- Lee, J. W.; Choi, S. W.; Ko, Y. H.; Kim, S. Y.; Kim, K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 1347.
- Gerasko, O. A.; Samsonenko, D. G.; Sharonova, A. A.; Virovets, A. V.; Lipkowski, J.; Fedin, V. P. *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51*, 346.
- Park, K. M.; Roh, S. G.; Lee, E.; Kim, J.; Kim, H. J.; Lee, J. W.; Kim, K. *Supramol. Chem.* **2002**, *14*, 153.
- Shen, Y. Q.; Xue, S. F.; Zhao, Y. J.; Zhu, Q. J.; Tao, Z. *Chin. Sci. Bull.* **2004**, *48*, 2333 (in Chinese). (申永强, 薛赛凤, 赵云洁, 祝黔江, 陶朱, 科学通报, **2004**, *48*, 2333.)
- Liu, J. X.; Tao, Z.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Zhang, J. X. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2004**, *20*, 139. (刘静欣, 陶朱, 薛赛凤, 祝黔江, 张建新, 无机化学学报, **2004**, *20*, 139.)
- Jansen, K.; Buschmann, H. J.; Ziobaite, E.; Schollmeyer, E. *Themochim. Acta* **2002**, *385*, 177.
- Buschmann, H. J.; Cleve, E.; Jansen, K.; Wego, A.; Schollmeyer, E. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2001**, *40*, 117.
- Dai, L. P.; Yao, X. Q.; Zhang, G. Y.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Tao, Z. *The 11th National Conference on Macrocyclic Chemistry and the 3th Conference on Supramolecular Chemistry*, Northwest University Press, Xi'an, **2002**, pp. 210 ~ 214 (in Chinese). (戴丽萍, 姚晓青, 张广义, 薛赛凤, 祝黔江, 陶朱, 全国第十一届大环化学暨第三届超分子化学研究进展论文集, 西北大学出版社, 西安, **2002**, pp. 210 ~ 214.)

(A0312124 SONG, J. P.; DONG, H. Z.)