论文

物理有机化学专刊

三蝶烯衍生大三环主体与质子化 2,2'-联吡啶盐/吡啶盐络合性质的研究: 超分子聚准[3]轮烷的构筑

韩莹*, 陈传峰*

中国科学院分子识别与功能重点实验室, 中国科学院化学研究所, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: hanying463@iccas.ac.cn; cchen@iccas.ac.cn

收稿日期: 2015-12-14; 接受日期: 2015-12-28; 网络版发表日期: 2016-01-20

国家自然科学基金(编号: 21332008, 91127009, 51373180)与中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDB12010400)资助项目

摘要 本文发展了一类新型的基于三蝶烯衍生大三环主体与质子化的 2,2'-联吡啶盐/吡啶盐的主-客体体系. 研究表明, 大三环主体可以在溶液中和固态下与质子化的 2,2'-联吡啶盐/吡啶盐形成 1:2 络合物, 固态下络合物中两个客体以头尾交替的形式排列. 研究还进一步实现了大三环主体与质子化的 2,2'-联吡啶盐/吡啶盐络合与解络合过程的酸碱调控. 另外, 我们还设计合成了一个双吡啶盐客体, 并通过其与大三环主体络合作用形成超分子聚准[3]轮烷组装体.

关键词 三蝶烯, 大环主体, 2,2'-联吡啶盐, 吡啶盐, 聚准[3]轮烷

1 引言

具有刺激响应性的主-客体体系^[1-5]在分子机器^[6-10]、超分子聚合物^[11,12]、自修复材料^[13-18]等方面有着非常广泛的应用. 因此发展新型的主-客体体系已经成为主-客体化学中非常重要的课题. 而 1:2 的主-客体复合物在构筑各种各样的组装体中起着非常关键的作用, 如分子项链^[19]、分子环锁^[20]、囊泡^[21]、超分子聚合物^[22]等.

最近, 本课题组^[23-25]报道了一类新型的三蝶烯衍生大三环聚醚主体, 其由两个刚性的三蝶烯片段与四条柔性的冠醚链组成, 从而构成了两个冠醚空腔与一个大的中心空腔. 这些结构特征使得该类大

环可以络合不同种类的客体分子. 在以前的报道中, 我们发现这类大三环主体可以与多种客体形成 1:2 的络合物^[26-33], 但是对于这种络合物的应用, 特别是在超分子聚合物方面的应用还十分有限^[18,34-36].

1,1'-二取代的 2,2'-联吡啶盐及其衍生物^[37-44]不仅应用于构筑不同种类的内锁型分子, 也可以用于构建具有刺激响应性的主-客体体系. 与 1,1'-二取代 2,2'-联吡啶盐比较, 结构类似的质子化 2,2'-联吡啶盐还未被作为客体应用于主-客体化学研究中. 本文报道了大三环主体 **1** 与单质子化的 2,2'-联吡啶盐(**2** 和 **3**)以及质子化的 2-取代吡啶盐(**4** 和 **5**)的络合作用(图 1), 发现大三环主体和质子化的 2,2'-联吡啶盐/吡啶盐在溶液中和固态下均能形成头尾交错的 1:2 络合物,

引用格式: 韩莹, 陈传峰. 三蝶烯衍生大三环主体与质子化 2,2'-联吡啶盐/吡啶盐络合性质的研究: 超分子聚准[3]轮烷的构筑. 中国科学: 化学, 2016, 46: 608-615
Han Y, Chen CF. Complexation of triptycene-derived macrotricyclic host and protonated 2,2'-bipyridinium/pyridinium salts: formation of supramolecular poly[3]pseudorotaxane. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 608-615, doi: 10.1360/N032015-00260

并实现了主体 **1** 与客体之间络合与解络合过程的酸碱调控. 此外, 我们还设计合成了一个双吡啶盐客体 **6**, 通过其与大三环主体络合作用构建了一个超分子聚准[3]轮烷组装体, 并通过核磁及 MALDI-TOF 质谱证明了超分子聚准[3]轮烷的形成.

2 实验部分

主体 **1**^[45]与 2-(4-羟基苯基)吡啶^[46]按照文献方法合成.

2.1 客体 2~5 的合成

将 2,2'-联吡啶或取代的吡啶(5 mmol)溶于乙腈(50 mL)中, 并加入过量的浓盐酸(5 mL). 室温搅拌 12 h 后, 旋转蒸发除去溶剂, 得到黄色油状物. 向残余物中加入丙酮, 搅拌下加入 NH_4PF_6 饱和溶液, 直至体系澄清, 旋去丙酮, 加水洗涤固体, 过滤.

(1) 客体 **2**. 粉红色固体, 收率 92.4%. m.p.: 209~211°C. ^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 8.85 (d, $J=4.8$ Hz, 2H), 8.51 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.43 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.92~7.86 (m, 2H). ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3CN): δ 122.9, 127.2, 143.2, 145.8, 146.4. HRESI-MS: m/z calcd. for $[\text{M-PF}_6]^{+}$ $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2$, 157.0760, found 157.0758.

(2) 客体 **3**. 粉红色固体, 收率 83.2%. m.p.: 169~172°C. ^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 8.64 (s, 2H), 8.32 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 8.19 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 2.54 (s, 6H). ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3CN): δ 17.2, 122.0, 138.0, 143.0, 144.4, 145.7. HRESI-MS: m/z calcd. for $[\text{M-PF}_6]^{+}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2$, 185.1073, found 185.1070.

(3) 客体 **4**. 白色固体, 收率 85.5%. m.p.: 179~181°C. ^1H NMR (600 MHz, CD_3CN) δ 8.71 (d, $J=$

5.8 Hz, 1H), 8.64 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.31 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 8.00 (t, $J=6.8$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.74 (m, 3H). ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3CN): δ 125.3, 125.8, 127.8, 129.6, 132.4, 141.2, 147.2, 152.1. HRESI-MS: m/z calcd. for $[\text{M-PF}_6]^{+}$ $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}^{+}$, 156.0808, found 156.0804.

(4) 客体 **5**. 白色固体, 收率 87.4%. m.p.: 172~175°C. ^1H NMR (600 MHz, CD_3CN) δ 8.61 (d, $J=5.8$ Hz, 1H), 8.56 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 8.25 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.89 (t, $J=8.1$ Hz, 3H), 7.24 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 3.94 (s, 3H). ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3CN): δ 55.6, 115.4, 122.5, 124.5, 125.3, 129.8, 140.9, 147.1, 152.2, 163.5. HRESI-MS: m/z calcd. for $[\text{M-PF}_6]^{+}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}$, 186.0913, found 186.0910.

2.2 客体 6 的合成

将 2-(4-羟基苯基)吡啶(1.1 g, 6.4 mmol)与 1,6-二溴己烷(0.4 g, 1.6 mmol)溶于干燥乙腈(100 mL)中, 加入 K_2CO_3 (2.2 g, 16.0 mmol), 加热回流 48 h. 停止反应后冷却至室温, 过滤, 将滤液旋转蒸发除去溶剂, 得到黄色油状物. 残余物溶解在乙腈(50 mL)中, 并加入过量的浓盐酸(5 mL). 室温搅拌 12 h 后, 旋转蒸发除去溶剂得黄色油状物. 向残余物中加入丙酮, 搅拌下加入 NH_4PF_6 饱和溶液, 直至体系澄清, 除去溶剂, 加水洗涤固体, 过滤, 得白色固体 **6** (0.33 g, 47.6%). m.p.: 198~200°C. ^1H NMR (600 MHz, CD_3CN): δ 8.61 (d, $J=5.8$ Hz, 2H), 8.56 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.25 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.88 (t, $J=7.7$ Hz, 6H), 7.22 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 4.17 (t, $J=6.5$ Hz, 4H), 1.94~1.83 (m, 4H), 1.61 (s, 4H). ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3CN): δ 25.4, 28.7, 68.5, 115.9, 122.3, 124.5, 125.2, 129.7, 140.9, 147.1, 152.2, 163.0. HRESI-MS: m/z calcd for $[\text{M-2PF}_6]^{2+}$ $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$, 213.1148, found 213.1147; $[\text{M-PF}_6]^{+}$ $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{PF}_6$, 571.1938, found 571.1938.

2.3 晶体数据

(1) **1·2** 的晶体数据. $\text{C}_{93}\text{H}_{103}\text{Cl}_3\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_{17}\text{P}_2$, $M_w=1932.87$, 晶体尺寸 0.20×0.17×0.05 mm³, 三斜晶系, 空间群 $P-1$, $a=12.8681(15)$ Å, $b=18.711(2)$ Å, $c=120.350(3)$ Å, $\alpha=87.621(7)^\circ$, $\beta=81.033(5)^\circ$, $\gamma=73.733(6)^\circ$, $V=4646.0(10)$ Å³, $Z=2$, $D_c=1.410$ Mg/m³, $T=173(2)$ K, $\mu=0.227$ mm⁻¹, 总衍射点数目 52675, 参加精修的衍射点数目 16723 ($R_{\text{int}}=0.0889$), 可观测衍射点的 R 值

图1 大三环主体 **1** 与客体 **2~6** 的结构以及质子信号标注

[$I > 2\sigma(I)$]: $R_1=0.1500$, $wR_2=0.1979$; 全部衍射点的 R 值: $R_1=0.3227$, $wR_2=0.3425$. CCDC 1435214.

(2) **1·3₂** 的晶体数据. $C_{98}H_{111}F_{12}N_7O_{16}P_2$, $M_w=1989.13$, 晶体尺寸 $0.15 \times 0.12 \times 0.08 \text{ mm}^3$, 单斜晶系, 空间群 $C2/c$, $a=15.497(3) \text{ \AA}$, $b=20.944(4) \text{ \AA}$, $c=28.686(6) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=93.22(3)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=9296(3) \text{ \AA}^3$, $Z=4$, $D_c=1.381 \text{ Mg/m}^3$, $T=173(2) \text{ K}$, $\mu=0.142 \text{ mm}^{-1}$, 总衍射点数目 27009, 参加精修的衍射点数目 8378 ($R_{\text{int}}=0.0747$), 可观测衍射点的 R 值 [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1=0.1114$, $wR_2=0.2669$; 全部衍射点的 R 值: $R_1=0.1437$, $wR_2=0.2825$. CCDC 1435222.

(3) **1·4₂** 的晶体数据. $C_{95}H_{107}C_{13}F_{12}N_4O_{18}P_2$, $M_w=700.44$, 晶体尺寸 $0.22 \times 0.21 \times 0.10 \text{ mm}^3$, 三斜晶系, 空间群 $P-1$, $a=12.8865(13) \text{ \AA}$, $b=18.600(2) \text{ \AA}$, $c=20.381(2) \text{ \AA}$, $\alpha=86.056(5)^\circ$, $\beta=81.219(5)^\circ$, $\gamma=74.531(4)^\circ$, $V=4651.1(9) \text{ \AA}^3$, $Z=2$, $D_c=1.420 \text{ Mg/m}^3$, $T=173(2) \text{ K}$, $\mu=0.148 \text{ mm}^{-1}$, 总衍射点数目 63182, 参加精修的衍射点数目 21307 ($R_{\text{int}}=0.0482$), 可观测衍射点的 R 值 [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1=0.0918$, $wR_2=0.2406$; 全部衍射点的 R 值: $R_1=0.1043$, $wR_2=0.2529$. CCDC 1435216.

(4) **1·5₂** 的晶体数据. $C_{96}H_{106}F_{12}N_4O_{18}P_2$, $M_w=1893.78$, 晶体尺寸 $0.35 \times 0.16 \times 0.15 \text{ mm}^3$, 三斜晶系, 空间群 $P-1$, $a=13.169(4) \text{ \AA}$, $b=13.547(4) \text{ \AA}$, $c=13.821(2) \text{ \AA}$, $\alpha=69.077(13)^\circ$, $\beta=74.445(15)^\circ$, $\gamma=87.994(17)^\circ$, $V=2213.6(10) \text{ \AA}^3$, $Z=1$, $D_c=1.421 \text{ Mg/m}^3$, $T=173(2) \text{ K}$, $\mu=0.249 \text{ mm}^{-1}$, 总衍射点数目 27337, 参加精修的衍射点数目 10060 ($R_{\text{int}}=0.0892$), 可观测衍射点的 R 值 [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1=0.0870$, $wR_2=0.2287$; 全部衍射点的 R 值: $R_1=0.1125$, $wR_2=0.2439$. CCDC 14352174.

3 结果与讨论

3.1 主体 1 与客体 2~5 在溶液中的络合作用

首先通过 ^1H NMR 研究了主体分子 **1** 对客体分子 **2~5** 在溶液中的识别行为. 在室温条件下, 当主体分子 **1** 与 2.0 当量的客体分子 **2** 在乙腈/氯仿(1:1)混合溶液中混合, 由于富电子主体与缺电子客体之间发生了电荷转移相互作用, 因此溶液颜色由原来的无色变为浅黄色. 如图 2 所示, 核磁氢谱实验研究结果显示, 当在室温条件下, 主体分子 **1** 与客体分子 **2** 以 1:2 当量溶于氘代乙腈/氘代氯仿(1:1)混合溶剂后, 其核磁谱图显示一组不同于游离主体与游离客体的质子

图 2 室温下在 $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$ (1:1, v/v) 中的部分氢谱图(300 MHz). (a) 主体 **1**; (b) 主体 **1** 和 2.0 倍量的客体 **2**; (c) 客体 **2**. $[\text{1}]_0 = 3.0 \text{ mmol/L}$

信号, 这表明与主体分子和客体分子形成了一个新的络合物, 而且这个络合过程是一个快速过程. 由于联吡啶盐上的吡啶环处于主体 **1** 的屏蔽区, 因此客体上吡啶盐的质子 H_a 、 H_b 、 H_c 和 H_d , 以及主体上质子 H_1 的核磁信号明显地向高场发生移动. 利用摩尔比 (mole ratio plot) 的方法我们对主体分子 **1** 与客体分子 **2** 在乙腈/氯仿(1:1)溶液中的络合行为进行了核磁滴定实验. 我们发现主体分子 **1** 与客体分子 **2** 的络合比为 1:2. 通过非线性拟合, 测定了 **1·2₂** 的络合常数 K_{a1} 和 K_{a2} 分别为: $1.4(\pm 0.25) \times 10^2$ 与 $0.2(\pm 0.03) \times 10^2 \text{ L/mol}$ ^[47-49]. 另外, 我们对络合物 **1·2₂** 进行了 2D ROESY 谱的检测, 结果表明, 客体 **2** 吡啶环上的质子 H_a 和 H_b 与大环主体 **1** 上冠醚的质子出现了相关信号, 这表明客体 **2** 穿过大环的中心空腔形成 1:2 的络合物(见补充材料).

类似地, 我们还通过核磁氢谱实验研究了主体 **1** 与其他客体在溶液中的络合行为(见补充材料). 结果表明, 客体 **3~5** 均可以与主体形成 1:2 的络合物, 进一步通过非线性拟合方法计算出所有络合物的络合常数, 并总结在表 1 中.

3.2 形成络合物的质谱分析

我们通过 ESI-MS 对大三环 **1** 与客体 **2~5** 形成的主客体络合物进行了研究(见补充材料), 发现在氯仿/乙腈(1:1)的混合溶液中可以检测到 $[\text{1·2}_2\text{-PF}_6]^{+}$ 的分子离子峰出现在 $m/z=1607.6$ 处, 而且是很强的基峰, 这说明大三环 **1** 与客体 **2** 形成了 1:2 的络合物, 这与溶液下的结果一致. 但是同时也捕获到 $[\text{1·2-PF}_6]^{+}$ 的峰, 这可能是因为大环主体对第二个客体的结合力不强, 在 ESI 检测时打掉了一个客体的缘故. 同样, 我们也验证了大三环主体 **1** 可以与客体 **3~5** 形成稳定

表 1 络合物的络合比以及络合常数

Complex	Stoichiometry (H/G)	K_{a1} (L/mol) ^{a)}	K_{a2} (L/mol) ^{a)}
1·2₂	1:2	$1.4(\pm 0.25) \times 10^2$	$0.2(\pm 0.03) \times 10^2$
1·3₂	1:2	$2.2(\pm 0.31) \times 10^2$	$0.2(\pm 0.04) \times 10^2$
1·4₂	1:2	$6.0(\pm 0.58) \times 10^2$	$3.5(\pm 0.81) \times 10^2$
1·5₂	1:2	$1.8(\pm 0.11) \times 10^2$	$0.8(\pm 0.03) \times 10^2$

a) 数据来自核磁络合滴定实验(CD₃CN/CDCl₃=1:1, v/v)

的 1:2 络合物, 其中[**1·3**-PF₆]⁺的分子离子峰为 1333.6, [**1·3₂**-PF₆]⁺的分子离子峰为 1664.7, [**1·4**-PF₆]⁺的分子离子峰为 1304.6, [**1·4₂**-PF₆]⁺的分子离子峰为 1605.6, [**1·5**-PF₆]⁺的分子离子峰为 1334.6, [**1·5₂**-PF₆]⁺的分子离子峰为 1665.7.

3.3 主体 1 与客体 2~5 在固态下的络合作用

通过向主-客体的混合物中(乙腈/氯仿, 1:1)扩散异丙醚获得了单晶, 可用于 X-ray 衍射实验的测试. 实验发现, 两分子客体 **2** 头尾交错的从主体 **1** 的中心空腔穿入, 每一个客体上的两个吡啶环几乎共平面(图 3). 络合物 **1·2₂** 的稳定存在可以归功于多重相互作用: 吡啶环上和脂肪链的质子与主体上的氧原子存在着多重 C-H···O 氢键(2.48 Å (A)); 吡啶环与三蝶烯上的芳环之间存在着主体 **1** 中的芳环与客体 **2** 上的吡啶环之间的 π - π 堆积作用(3.40 (a), 3.54 (b), 3.40 (d) 和 3.31 Å (e)); 吡啶环上的 N-H 与三蝶烯的芳环之间存在着 N-H··· π 作用(2.84 (c) 和 2.84 Å (f)). 这些多重的相互作用对于形成络合物 **1·2₂** 非常重要.

有意思的是, 两个相邻的络合物之间存在一个水分子, 通过多重 C-H···O 氢键作用(2.25 (B)、2.54 (C)、2.70 (D) 和 2.48 Å (E), 图 3)以及 N-H···O 氢键作用

图 3 络合物 **1·2₂** 的单晶结构. (A) 俯视图; (B) 侧视图. 蓝线表示主-客体之间的非共价络合作用; 六氟磷酸根离子和部分氢原子未显示(网络版彩图)

(1.91 Å (F), 图 3)连接形成 1D 线性结构. 这一现象与主体 **1** 和单质子化的 4,4'-吡啶盐形成的络合物类似. 进一步络合物可以组装成为 2D 的网状结构(图 S34, 补充材料).

此外, 我们还获得了主体 **1** 与其他客体络合物的单晶, 进行 X-ray 衍射实验的测试. 结果发现, 主体 **1** 同样可以与客体 **3~5** 形成 **1·2₂** 络合物, 并且两个客体分子穿过大环的中心空腔(图 4). 络合物的稳定存在同样归功于多重 C-H··· π 作用、C-H···O 氢键以及 π - π 堆积作用. 这些多重的相互作用对于形成 1:2 络合物非常重要. 此外我们还发现, 两个客体分子均可以以头尾交错的形式位于主体 **1** 的中心空腔, 这可能是由苯环与吡啶环之间的静电效应决定的. 这一结果为我们构筑性能独特的超分子聚合物提供了机会.

3.4 酸碱可控的络合物形成与解离过程

2,2'-联吡啶和吡啶很容易被质子化形成 2,2'-联吡啶盐和吡啶盐, 这就促使我们可以通过酸碱来实现主体 **1** 与客体 **2~5** 之间络合与解离过程的调控. 首先, 当将主体分子 **1** 与 2.0 当量的 5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶混合在乙腈/氯仿(1:1)溶液中, 核磁信号未发现明显变化(图 5(b)). 在上述溶液中加入 4.0 当量三氟乙酸(TFA)后, 客体 **3** 上的质子 H_a 与 H_d 的信号移向低场, 而质子 H_c 的信号移向高场, 这说明主体 **1** 与客体 **3** 发生了络合, 形成了络合物 **1·3₂** (图 5(c)). 接着, 在溶液中加入过量的 Et₃N, 客体 **3** 去质子化, 络合物发生了解离(图 5(d)), 即客体从大环空腔内部游离出来. 这些结果表明我们实现了大三环主体与质子化的 2,2'-联吡啶盐/吡啶盐络合与解络过程的酸碱调控. 另外, 我们也实现了大三环主体 **1** 与客体 **2**、**4** 和 **5** 之间络合与解络过程的酸碱调控(见补充材料).

3.5 超分子聚准[3]轮烷的构筑

实验表明, 主体 **1** 可以与客体 **2~5** 形成 1:2 的络合物, 这促使我们可以进一步来构筑超分子聚合物.

图4 络合物 $1 \cdot 2$ (a)、 $1 \cdot 3$ (b)、 $1 \cdot 4$ (c)与 $1 \cdot 5$ (d)单晶结构的侧视图. 六氟磷酸根离子和部分氢原子未显示(网络版彩图)

图5 室温下在 $CD_3CN:CDCl_3$ (1:1, v/v)中的部分核磁共振氢谱图(300 MHz). (a) 主体 **1**; (b) 主体 **1** 和 2.0 当量的客体 5,5'-二甲基-2,2'-联吡啶; (c) 向 b 溶液中加入 4.0 当量的 TFA; (d) 向 c 溶液中加入 6.0 当量的 Et_3N . $[1]_0=3.0$ mmol/L (网络版彩图)

我们将两分子吡啶盐通过烷基链连接起来, 得到双吡啶盐 **6**, 希望通过与主体 **1** 的主-客体络合作用来构筑超分子聚准[3]轮烷. 首先, 通过 1H NMR 研究了主体分子 **1** 对客体分子 **6** 在稀溶液中的识别行为. 在室温条件下, 当主体分子 **1** 与客体分子 **6** 在乙腈/氯仿 (1:1) 混合溶液中等当量 (3.0 mmol/L) 混合后, 由于富电子主体与缺电子客体之间发生了电荷转移相互作用, 因此溶液颜色由原来的无色变为黄色. 核磁氢谱实验研究结果(图 6)显示, 当在室温条件下, 主体分

图6 室温下在 $CD_3CN:CDCl_3$ (1:1, v/v)中的部分氢谱图(300 MHz). (a) 主体 **1**; (b) 主体 **1** 和 1.0 倍量的客体 **6**; (c) 客体 **6**. $[1]_0=3.0$ mmol/L (网络版彩图)

子 **1** 与客体分子 **6** 等当量溶于氘代乙腈/氘代氯仿 (1:1) 的混合溶剂后, 其核磁谱图显示一组不同于游离主体与游离客体的质子信号, 这表明与主体分子和客体分子形成了一个新的络合物, 而且这个络合过程是一个快速过程. 特别地, 由于客体处于空腔的屏蔽区, 客体上的质子 H_b 、 H_c 、 H_d 、 H_e 以及主体上的质子 H_1 的核磁信号明显向高场移动, 而质子 H_a 的核磁信号明显向低场发生移动. 这些结果都说明大环主体 **1** 与客体 **6** 形成了稳定的络合物.

我们进一步对 **1** 与 **6** 等摩尔的溶液进行了浓度梯度的 1H NMR 实验(见支持信息). 结果发现, 客体 **6** 的质子 H_c 和 H_d 的信号会随着浓度的增大而向低场位移, 质子 H_e 和 H_f 的信号会随着浓度的增大而向高场位移, 且峰型逐渐变宽(图 S41), 这说明溶液中存在

着快速交换的非共价相互作用. 另外还发现, 在高浓度时络合物的颜色呈现橘黄色, 这可能是由主体富电子的芳香环和客体缺电子的吡啶环之间强烈的电荷转移作用所导致, 这些结果表明, 在高浓度下主体 **1** 与客体 **6** 形成了超分子聚合物.

我们通过 MALDI-TOF 对大三环主体与客体形成的聚准[3]轮烷进行了研究. 结果发现, 在氯仿/乙腈(1:1)的混合溶液中可以检测到 $[\mathbf{1}\cdot\mathbf{6}\cdot 2\text{PF}_6]^{2+}$ 的分子离子峰出现在 $m/z=1574$ 处; $[\mathbf{1}\cdot\mathbf{6}_2\cdot 4\text{PF}_6]^{4+}$ 的分子离子峰出现在 $m/z=2000$ 处; $[\mathbf{1}\cdot\mathbf{6}_2\cdot \text{PF}_6]^+$ 的分子离子峰出现在 $m/z=2442$ 处; $[\mathbf{1}\cdot\mathbf{6}_3\cdot 3\text{PF}_6\cdot \text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}]^{3+}$ 的分子离子峰出现在 $m/z=2706$ 处; $[\mathbf{1}_2\cdot\mathbf{6}_2\cdot 4\text{PF}_6\cdot \text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NO}]^{4+}$ 的分子离子峰出现在 $m/z=2911$ 处; $[\mathbf{1}_2\cdot\mathbf{6}_3\cdot 5\text{PF}_6\cdot \text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NO}]^{5+}$ 的分子离子峰出现在 $m/z=3484$ 处; $[\mathbf{1}_2\cdot\mathbf{6}_3\cdot \text{PF}_6\cdot \text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NO}]^+$ 的分子离子峰出现在 $m/z=4068$ 处. 这些结果均表明, 大三环主体 **1** 与客体 **6** 形成了聚准[3]轮烷.

补充材料

本文的补充材料见网络版 chem.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Lehn JM. *Supramolecular Chemistry*. New York: VCH Publishers, 1995
- Gloe KE. *Macrocyclic Chemistry: Current Trends and Future Perspectives*. The Netherlands: Springer, 2005
- Steed JW, Atwood, JL. *Supramolecular Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2009
- Hu XY, Xiao TX, Lin C, Huang FH, Wang LY. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 2041–2051
- Guo DS, Liu Y. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 5907–5921
- Meng Z, Han Y, Wang L, Xiang JF, He SG, Chen CF. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 9739–9745
- Kay ER, Leigh DA. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 10080–10088
- Bruns CJ, Stoddart JF. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 2186–2199
- Meng Z, Xiang JF, Chen CF. *Chem Sci*, 2014, 5: 1520–1525
- Lewandowski B, Bo GD, Ward JW, Papmeyer M, Kuschel S, Aldegunde MJ, Gramlich PME, Heckmann D, Goldup SM, D'Souza DM, Fernandes AE, Leigh DA. *Science*, 2013, 339: 189–193
- Yang LL, Tan XX, Wang ZQ, Zhang, X. *Chem Rev*, 2015, 115: 7196–7239
- Dong SY, Zheng B, Wang F, Huang FH. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1982–1994
- Dai XY, Zhang YY, Gao LN, Bai T, Wang W, Cui YL, Liu WG. *Adv Mater*, 2015, 27: 3566–3571
- Chen SB, Mahmood N, Beiner M, Binder WH. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 10188–10192
- Guo MY, Pitet LM, Wyss HM, Vos M, Dankers PYW, Meijer EW. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6969–6977
- Yu C, Wang CF, Chen S. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 1235–1242
- Zeng F, Han Y, Yan ZC, Liu CY, Chen CF. *Polymer*, 2013, 54: 6929–6935
- Zeng F, Shen Y, Chen CF. *Soft Matter*, 2013, 9: 4875–4882
- Ko YH, Kim K, Kang JK, Chun H, Lee JW, Sakamoto S, Yamaguchi K, Fetters JC, Kim K. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 1932–1933
- Jeon WS, Kim E, Ko YH, Huang I, Lee JW, Kim SY, Kim HJ, Kim K. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 87–91
- Jeon YJ, Bharadwaj PK, Choi SW, Lee JW, Kim K. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 4474–4476

4 结论

本文基于三蝶烯衍生的大三环主体与 2,2'-联吡啶盐/吡啶盐之间的络合作用, 发展了一种新型的具有刺激响应性的主-客体体系. 实验结果表明, 大三环主体与 2,2'-联吡啶盐/吡啶盐可以在溶液中与固态下形成 1:2 络合物, 尤其发现在固态下, 两个客体分子以头尾交替的形式排列. 我们还实现了大三环主体与质子化 2,2'-联吡啶盐/吡啶盐之间的络合与解络合过程的酸碱调控. 进一步地, 设计合成了一个双吡啶盐客体 **6**, 通过其与大三环主体之间的主-客体络合作用, 构筑了一个超分子聚准[3]轮烷, 并通过核磁与 MALDI-TOF 质谱证明了超分子聚准[3]轮烷的形成. 研究结果为我们进一步设计构筑新型的具有特殊结构和功能的超分子组装体提供了新的机会.

- 22 Kim K, Kim D, Lee JW, Ko YH, Kim K. *Chem Commun*, 2004, 848–849
- 23 Han Y, Meng Z, Ma YX, Chen CF. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 2026–2040
- 24 Ma YX, Han Y, Chen CF. *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 2014, 79: 261–281
- 25 Chen CF. *Chem Commun*, 2011, 47: 1674–1688
- 26 Guo JB, Han Y, Cao J, Chen CF. *Org Lett*, 2011, 13: 5688–5691
- 27 Han T, Chen CF. *Org Lett*, 2007, 9: 4207–4210
- 28 Han Y, Cao J, Li PF, Zong QS, Zhao JM, Guo JB, Xiang JF, Chen CF. *J Org Chem*, 2013, 78: 3235–3242
- 29 Han Y, Meng Z, Chen CF. *Acta Chim Sinica*, 2015, 73: 1147–1152
- 30 Han Y, Gu YK, Guo JB, Chen CF. *Eur J Org Chem*, 2015: 1257–1263
- 31 Zhao JM, Zong QS, Han T, Xiang JF, Chen CF. *J Org Chem*, 2008, 73: 6800–6806
- 32 Zhao JM, Zong QS, Chen CF. *J Org Chem*, 2010, 75: 5092–5098
- 33 Han Y, Meng Z, Chen CF. *Chem Commun*, 2016, 52: 590–593
- 34 Su YS, Liu JW, Jiang Y, Chen CF. *Chem Eur J*, 2011, 17: 2435–2441
- 35 Jiang Y, Guo JB, Chen CF. *Chem Commun*, 2010, 46: 5536–5538
- 36 Han Y, Gu YK, Xiang JF, Chen CF. *Chem Commun*, 2012, 48: 11076–11078
- 37 He CL, Shi ZM, Zhou QZ, Li SJ, Li N, Huang FH. *J Org Chem*, 2008, 73: 5872–5880
- 38 Huang FH, Slobodnick C, Switek KA, Gibson HW. *Tetrahedron*, 2007, 63: 2829–2839
- 39 Chi XD, Xue M, Ma YJ, Yan XZ, Huang FH. *Chem Commun*, 2013, 49: 8175–8177
- 40 Erra L, Tedesco C, Vaughan G, Brunelli M, Troisi F, Gaeta C, Neri P. *CrystEngComm*, 2010, 12: 3463–3466
- 41 Roldán ML, Sanchez-Cortes S, García-Ramos JV, Domingo C. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 4935–4941
- 42 Peerannawar SR, Gejji SP. *J Mol Model*, 2013, 19: 5113–5127
- 43 Gu YK, Zeng F, Meng Z, Chen CF. *Org Biomol Chem*, 2014, 12: 2850–2853
- 44 Song GX, Tang Q, Huang Y, Wang RB, Xi YY, Ni XL, Tao Z, Xue SF, Zhang JX. *RSC Adv*, 2015, 5: 100316–100321
- 45 Zong QS, Chen CF. *Org Lett*, 2006, 8: 211–214
- 46 Ward JS, Lynam JM, Moir JWB, Sanin DE, Mountford AP, Fairlamb IJS. *Dalton Trans*, 2012, 41: 10514–10517
- 47 Connors KA. *Binding Constants*. New York: John Wiley & Sons Ltd., 1987
- 48 Thordarson P. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 1305–1323
- 49 Huang FH, Jones JW, Slobodnick C, Gibson HW. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 14458–14464

Complexation of triptycene-derived macrotricyclic host and protonated 2,2'-bipyridinium/pyridinium salts: formation of supramolecular poly[3]pseudorotaxane

Ying Han^{*}, Chuan-Feng Chen^{*}

CAS Key Laboratory of Molecular Recognition and Function; Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

^{*}Corresponding authors (email: hanying463@iccas.ac.cn; cchen@iccas.ac.cn)

Abstract: A new host-guest system based on triptycene-derived macrotricyclic host and protonated 2,2'-bipyridinium/pyridinium salts was developed. It was found that the macrotricyclic polyether could form 1:2 complexes with the guests in both solution and solid state. Especially, all of the guests could form “head to tail” assembled structures in the complexes. Moreover, the association and disassociation of the complexes could be chemically controlled by acid and base. Furthermore, a supramolecular poly[3]pseudorotaxane was formed by the interactions between the host and the guest containing two 2-substituted pyridinium subunits linked with one alkyl chain, which was proved by the ¹H NMR experiments and MALDI-TOF MS.

Keywords: triptycene, macrotricyclic host, 2,2'-bipyridinium salt, pyridinium salt, poly[3]pseudorotaxane

doi: 10.1360/N032015-00260