

三蝶烯衍生大三环主体与 π -延展双吡啶盐之间络合性质的研究

韩莹 孟征 陈传峰*

(中国科学院化学研究所 分子识别与功能国家重点实验室 北京 100190)

摘要 描述了三蝶烯衍生大三环主体与 π -延展双吡啶盐在溶液中与固态下的络合性质, 表明由于客体中两个吡啶盐之间连接单元的不同及端基官能团的不同, 大三环主体与 π -延展双吡啶盐能够形成 1:1 或 1:2 络合物, 也可以在固态下形成梯状聚准[3]轮烷型超分子组装体. 络合物的形成得到了核磁共振氢谱、质谱以及 X 衍射单晶结构证明.

关键词 三蝶烯; 大三环主体; 络合作用; π -延展双吡啶盐

Complexation of Triptycene-Derived Macrotricyclic Host with π -Extended Viologens

Han, Ying Meng, Zheng Chen, Chuanfeng*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Molecular Recognition and Function, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Development of novel macrocyclic hosts with the capability of binding selected substrates in specific complexation modes is always a very important and attractive topic in host-guest chemistry. Recently, we reported a novel macrotricyclic polyether containing two triptycene skeletons with rigid structure and two dibenzo-30-crown-10 moieties, which could show wide complexation abilities toward different kinds of guests. It was found that depending on the guests with different terminal functional groups and structures, the macrotricyclic polyether could form 1:1 or 1:2 complexes with the guests in different complexation modes in solution and also in the solid state. Moreover, the conformation of the macrocycle could easily be adjusted by the different encapsulated guests, which was to some extent similar to substrate induced fit of enzymes. It was also known that viologens with reversible single electron-accepting ability were usually used for the basic study of electrochemical and photoelectrochemical processes. They have also been widely utilized as electron deficient guests for host-guest chemistry. Compared with the viologens, π -extended viologens with conjugated structures have much more rich redox behaviors, and they could be used for photolithography, a source of electric oscillations, molecular electronic devices, and also as agents for charge transport across vesicles. However, the applications of π -extended viologens as guests in host-guest chemistry are still very limited. In this paper, complexation between the triptycene-derived macrotricyclic host and π -extended viologens in both solution and solid state was investigated in detail. It was found that depending on the guests with different linker-species and terminal functional groups, the macrotricyclic host could form 1:1 or 1:2 complexes with the guests in solution. Besides the 1:1 or 1:2 complexes, the macrotricyclic host could also form supramolecular poly[3]pseudorotaxane-type complexes with the guests in different complexation modes in the solid state. Formation of the complexes was proved by the ^1H NMR, ESI-MS spectra, and X-ray crystal structures.

Keywords triptycene; macrotricyclic host; complexation; π -extended viologen

1 引言

在主-客体化学中, 新型主体分子设计合成及其对于不同类型与结构客体分子多样化的络合性能研究是一个永恒的主题^[1]. 1:2 型主客体络合物的形成也为构筑超分子聚合物以及其他具有特殊结构超分子组装体提供了条件^[2]. 尤其是基于不同类型主客体络合作用的超分子组装体^[3]已在分子机器^[4]、超分子催化^[5]、有机功能材料^[6]等领域中显示出广泛的应用前景. 因此, 发展多样化络合模式的主-客体体系在主客体化学与超分子

化学研究中具有重要意义.

联吡啶盐具有可逆的单电子受体能力, 通常被用于电化学和光电化学过程的基础研究. 在主客体化学当中, 它们也被广泛用作缺电子的客体^[7]. 与联吡啶相比, π -延展双吡啶盐的共轭结构使其具有更丰富的氧化还原能力, 它们可用于光刻, 电振荡源, 分子电子器件, 也可作为电荷跨囊泡运输的媒介^[8]. 虽然, π -延展双吡啶盐有着非常丰富的化学性质, 但是还少有被用于主-客体化学之中^[9]. 而发展新型的客体, 对于构筑结构和

* E-mail: cchen@iccas.ac.cn; Tel.: 0086-010-62588936; Fax: 0086-010-62554449

Received July 3, 2015; published July 31, 2015.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21332008, 91127009, and 51373180), and the National Basic Research Program (No. 2011CB932501).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21332008, 91127009, 51373180)与科技部 973 项目(No. 2011CB932501)资助.

功能独特的组装体也是十分重要的。

在课题组以前的工作中, 我们^[10,11]将刚性的三蝶烯片段与柔性的冠醚链连接起来, 构筑了一个新型的大三环主体 **1**, 并研究了大三环主体 **1** 与端基不同取代联吡啶盐之间的络合性质, 发现主体 **1** 能够与联吡啶盐形成 1:1、1:2 络合物或者超分子聚合物, 且大三环主体的构象可以依据客体结构的不同而进行改变。在本文中, 我们将研究大三环主体 **1** 与具有丰富化学性质的 π -延展双吡啶盐(图 1)在溶液中与固态下的络合作用, 发现客体上端基以及连接基团种类的不同显著影响其与大三环主体 **1** 之间主客体络合物的形成与络合模式。

2 结果与讨论

2.1 主体 **1** 与 π -延展双吡啶盐在溶液中络合性质的研究

首先, 我们通过 ¹H NMR 研究了主体分子 **1** 对客体 **2~8** 在溶液中的识别作用。在室温条件下, 当主体 **1** 与客体 **2** 在乙腈与氯仿的混合溶液中以 1:1 当量混合后, 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浅黄色。如图 2 所示, 核磁氢谱实验研究结果表明当在室温条件下, 主体 **1** 与客体 **2** 以 1:1 当量溶于 1:1 氘代乙腈与氘代氯仿的混合溶剂中, 其核磁谱图显示出一组不同于游离主体与游离客体的质子信号, 这表明主体分子和客体分子形成了一个新的络合物 **1•2**。主体上质子 H₁ 的核磁信号明显地向高场发生移动, 这可能是由于富电子的三蝶烯片段与缺电子的双吡啶盐片段产生的 π - π 堆积作用导致的。客体上双吡啶盐的质子 H_a 和 H_b, 以及中间烯烃的质子 H_d 的核磁信号也明显向高场发生移动了, 这说

明客体处于空腔的屏蔽区。这些结果都说明主体 **1** 与客体 **2** 形成了稳定的络合物, 而且这个络合过程是一个快速过程。利用摩尔比(mole ratio plot)方法, 我们对主体 **1** 与客体 **2** 在 1:1 乙腈与氯仿溶液中的络合行为进行了核磁滴定实验, 发现主体 **1** 与客体 **2** 的络合比为 1:1。进一步利用 Scatchard 方程, 以 P 为横坐标, 以 P/[**2**] 值为纵坐标作图, 求得 **1•2** 的络合常数 $K_{a,exp}$ 为 $3.0(\pm 0.1) \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ ^[12,13]。

此外, 我们还发现主体 **1** 与苯基为连接单元的双吡啶盐 **8** 形成络合物的过程也是一个快速过程(图 3)。由于客体处于主体 **1** 空腔中的屏蔽区, 使得客体上吡啶盐的质子 H_a 和 H_b、以及中间苯环上的质子 H_f 的核磁信号也明显向高场发生移动了。通过定量络合实验, 我们发现主体 **1** 可以与客体 **8** 形成 1:1 的络合物, 通过 Scatchard 方程计算的络合常数^[13]为 $1.5(\pm 0.1) \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ 。另外, 我们对络合物 **1•8** 进行了 2D ROESY 核磁研究, 结果表明客体 **8** 吡啶环上的质子 H_a 与大环主体 **1** 上冠醚的质子出现了相关信号, 这表明客体 **8** 穿过大环的中心空腔; 此外, 客体端基上的亚甲基的质子 H_c 主体 **1** 上冠醚的质子出现了更强的相关信号, 说明客体的侧链穿过大环的冠醚空腔与主体 **1** 形成 1:1 的络合物^[13]。

类似地, 我们还通过 NMR 实验研究了主体 **1** 与其他客体在溶液中的络合作用。结果表明客体 **4~7** 可以与主体形成 1:1 的络合物, 而客体 **3** 与大环主体则形成 1:2 的络合物^[13]。通过 Scatchard 方程, 我们也计算出所有主客体络合物的络合常数, 并总结在表 1 中。我们发现客体中间连接单元或端基官能团不同可能会导致络合物的络合模式不同, 这也将为进一步具有特殊结构及功能组装体研究提供了条件。

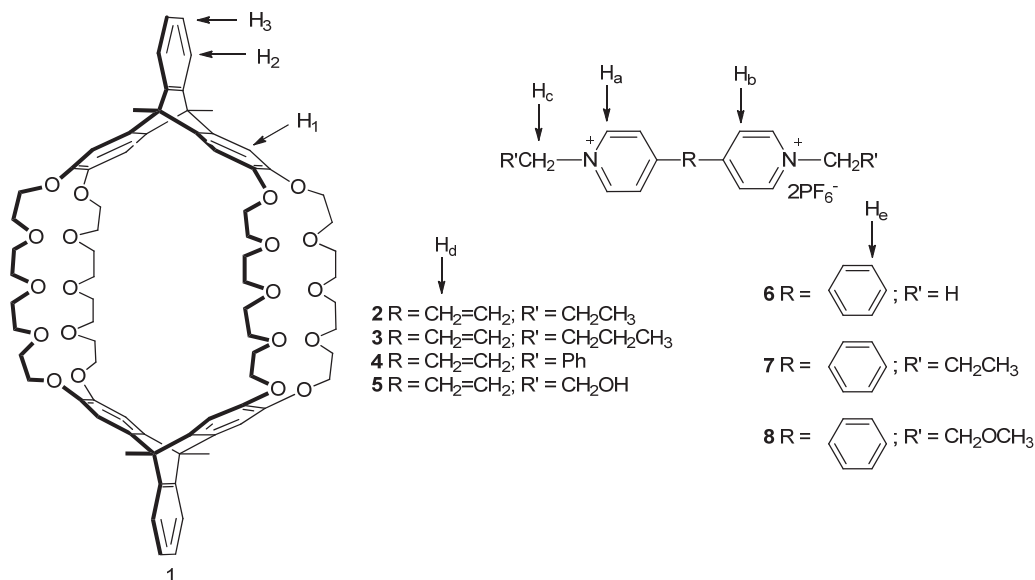


图 1 大三环主体 **1** 与客体 **2~8** 的结构以及质子信号标注

Figure 1 The chemical structures and proton designations of host **1** and guests **2~8**

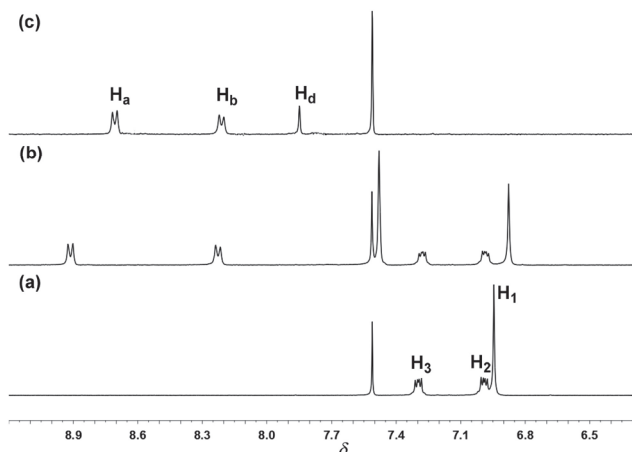


图2 室温下在 $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CDCl}_3$ (1:1, V/V) 中的部分氢谱图(300 MHz). (a) 主体 **1**, (b) 主体 **1** 和 1.0 倍量的客体 **2**, (c) 客体 **2**. $[\mathbf{1}]_0 = 3.0$ mmol/L

Figure 2 Partial ^1H NMR spectra (300 MHz, 298 K) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$ (1:1, V/V) of (a) free **1**, (b) **1** and 1.0 equiv. of **2**, and (c) free **2**. $[\mathbf{1}]_0 = 3.0$ mmol/L

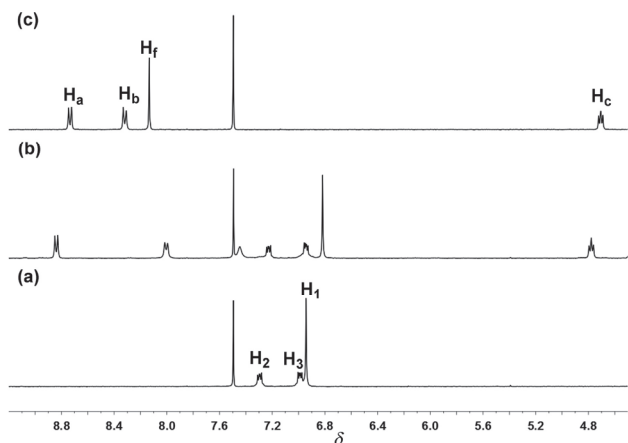


图3 室温下在 $\text{CD}_3\text{CN}:\text{CDCl}_3$ (1:1, V/V) 中的部分氢谱图(300 MHz). (a) 客体 **8**, (b) 主体 **1** 和 1.0 倍量的客体 **8**, (c) 主体 **1**. $[\mathbf{1}]_0 = 3.0$ mmol/L

Figure 3 Partial ^1H NMR spectra (300 MHz, 298 K) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$ (1:1, V/V) of (a) free **1**, (b) **1** and 1.0 equiv. of **8**, and (c) free **8**. $[\mathbf{1}]_0 = 3.0$ mmol/L

表1 络合物的络合比以及络合常数

Table 1 Summary of the stoichiometries and association constants of the complexes

Complex	Stoichiometry (H/G)	$K_a^{a,b}/(\text{mol}^{-1}\cdot\text{L})$
1 · 2	1:1	$3.0(\pm 0.1)\times 10^2$
1 · 3 ₂	1:2	$1.0(\pm 0.1)\times 10^2$
1 · 4	1:1	$4.0(\pm 0.1)\times 10^2$
1 · 5	1:1	$7.0(\pm 0.1)\times 10^2$
1 · 6	1:1	$0.9(\pm 0.7)\times 10^4$
1 · 7	1:1	$1.3(\pm 0.1)\times 10^3$
1 · 8	1:1	$1.5(\pm 0.1)\times 10^3$

^a From the ^1H NMR titration experiments in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$ (1:1, V/V). ^b The K_a values of **1**·**3**₂ are average association constants.

2.2 主体 **1** 与 π -延展双吡啶盐质谱的研究

通过 ESI-MS 实验, 我们研究了主体 **1** 与客体 **3**~**6** 以及 **8** 的络合作用, 分别捕获到了 $[\mathbf{1}\cdot\mathbf{4}-2\text{PF}_6]^{2+}$ 的离子峰信号 $m/z=844.9$, $[\mathbf{1}\cdot\mathbf{5}-2\text{PF}_6]^{2+}$ 的离子峰信号 $m/z=799.0$, $[\mathbf{1}\cdot\mathbf{6}-2\text{PF}_6]^{2+}$ 的离子峰信号 $m/z=793.9$, 以及 $[\mathbf{1}\cdot\mathbf{8}-2\text{PF}_6]^{2+}$ 的离子峰信号 $m/z=837.9$ [13], 这些结果为主体 **1** 与客体 **4**~**6** 以及 **8** 形成稳定的 1:1 络合物提供了进一步的证明. 对于主体 **1** 与客体 **3**, 仅在 $m/z=811.0$ 处出现强的 $[\mathbf{1}\cdot\mathbf{3}-2\text{PF}_6]^{2+}$ 离子峰信号, 这与溶液中主体 **1** 与客体 **3** 形成 1:2 的络合物不同, 这可能是因为大环主体对第二个客体的结合力不强, 在 ESI 检测中容易失去另一个客体的缘故.

另外, 我们还通过 MALDI-TOF 实验对主体 **1** 与客体 **2** 及 **7** 形成的络合物进行了研究. 结果发现在 $m/z=1510$ 及 1572 处可以分别检测到 $[\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}-2\text{PF}_6-2\text{C}_3\text{H}_7]^{2+}$ 与 $[\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}-2\text{PF}_6-\text{CH}_3]^{2+}$ 的离子峰信号; 类似地, 我们还捕获到 $[\mathbf{1}\cdot\mathbf{2}_3-2\text{PF}_6-\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_2\text{H}_5]^{2+}$ 的离子峰信号 $m/z=2071$ 、 $[\mathbf{1}_2\cdot\mathbf{2}_2-4\text{PF}_6]^{3+}$ 的离子峰信号 $m/z=3191$ 、 $[\mathbf{1}_2\cdot\mathbf{2}_3-6\text{PF}_6]^{4+}$ 的离子峰信号 $m/z=3749$ 、 $[\mathbf{1}_2\cdot\mathbf{2}_4-4\text{PF}_6]^{4+}$ 的离子峰信号 $m/z=4311$ 、 $[\mathbf{1}_3\cdot\mathbf{2}_3-5\text{PF}_6-\text{C}_3\text{H}_7]^{5+}$ 的离子峰信号 $m/z=4873$ 、 $[\mathbf{1}_3\cdot\mathbf{2}_3-5\text{PF}_6-\text{CH}_3]^{5+}$ 的离子峰信号 $m/z=5426$ 、及 $[\mathbf{1}_4\cdot\mathbf{2}_3-3\text{PF}_6-3\text{C}_3\text{H}_7]^{3+}$ 的离子峰信号 $m/z=5982$; 这些信号证明了大三环主体 **1** 可以与 π -延展双吡啶盐客体 **2** 形成超分子聚准[3]轮烷. 同样地, 我们也发现 **1**·**7**₂, **1**·**7**, **1**·**7**₂, **1**·**7**₃, **1**·**7**₃, **1**·**7**₄, **1**·**7**₄-以及 **1**·**7**₄ 的离子峰信号, 从而证明了大三环主体 **1** 与 π -延展双吡啶盐客体 **7** 也形成了超分子聚准[3]轮烷 [13].

2.3 主体 **1** 与 π -延展双吡啶盐在固态下络合性质的研究

通过向主-客体的乙腈:氯仿(1:1, V/V)混合溶液中扩散异丙醚, 得到了可用于 X-ray 衍射实验的棒状单晶. 如图 4 所示, 主体 **1** 与客体 **2** 在固态下可以形成超分子聚准[3]轮烷(**1**·**2**)_n (图 4c). 超分子聚准[3]轮烷(**1**·**2**)_n 的稳定存在可以归功于主客体之间的多重相互作用: 主体 **1** 中的芳环与客体 **2** 上的吡啶环之间存在着 $\text{CH}\cdots\pi$ 作用; 客体吡啶环和脂肪链上的质子与主体上的氧原子存在着多重 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键作用; 六氟磷酸根与主体和客体之间还存在着 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ 氢键作用. 这些相互作用对于形成超分子聚准[3]轮烷(**1**·**2**)_n 是非常重要的.

此外, 我们还获得了主体 **1** 与客体 **7** 络合物的单晶, 我们发现主体 **1** 与客体 **7** 同样可以形成超分子聚准[3]轮烷(**1**·**7**)_n (图 5c). 超分子聚准[3]轮烷(**1**·**7**)_n 的稳定存在也是因为存在多重相互作用的缘故: 主体 **1** 中的芳环与客体 **7** 上的吡啶环之间存在着 $\text{CH}\cdots\pi$ 作用; 客体吡啶环和脂肪链的质子与主体上的氧原子存在着多重 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键作用; 六氟磷酸根与主体和客体之间同样存在着 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ 氢键作用.

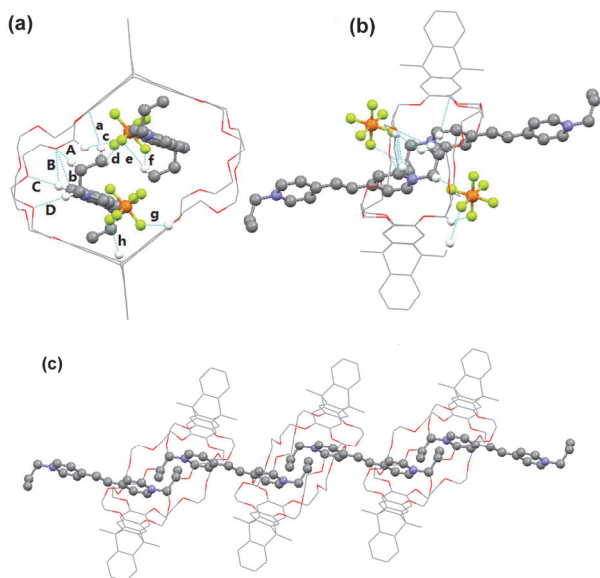


图4 络合物 **1·2** 的单晶结构

(a) 侧视图, (b) 俯视图, (c) 梯状超分子聚准[3]轮烷; 六氟磷酸根离子和部分氢原子未显示. $\text{CH}\cdots\pi$ 作用: 2.78 Å (a); $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键作用: 2.71 (A), 2.61 (B), 2.40 (C), 以及 2.44 Å (D); $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ 氢键作用: 3.05 (b), 2.57 (c), 3.47 (d), 2.60 (e), 2.45 (f), 2.30 (g), 2.56 Å (h)

Figure 4 The crystal structure of complex **1·2**

(a) side view, (b) top view, and (c) poly[3]pseudorotaxane (**1·2**)_n. Solvent molecules, PF_6^- counterions and hydrogen atoms not involved in the non-covalent interactions were omitted for clarity. The $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ interaction: 2.78 (a); $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonding: 2.71 (A), 2.61 (B), 2.40 Å (C), 2.44 Å (D); $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ hydrogen bonding: 3.05 (b), 2.57 (c), 3.47 (d), 2.60 (e), 2.45 (f), 2.30 (g), 2.56 Å (h)

我们还发现带有羟基的客体 **5** 也可以与大三环主体 **1** 形成超分子聚准[3]轮烷(**1·5**)_n(图 S44)^[13], 络合模式与 (**1·2**)_n 和 (**1·7**)_n 类似. 从实验结果可以发现, 端基带有三个或者四个原子的客体容易与大三环主体 **1** 形成超分子聚准[3]轮烷, 且四个原子形成超分子聚合物需存在一个杂原子, 而对于三个原子且含有一个杂原子的客体则会不稳定, 会导致晶体质量较差, 而端基不含有杂原子的三个原子的客体则可以形成更加稳定的超分子聚准[3]轮烷.

客体 **8** 的连接单元为苯环, 端基为甲氧基乙基, 其与主体 **1** 可以形成 1:1 的络合物. 如图 6 所示, 客体 **8** 包结在大环主体的中心空腔内, 客体中的两个吡啶环相对于中间的苯环发生了一定的扭转, 二面角分别为 25.93° 和 29.82°; 而且客体中两个 *N*-甲氧基乙基片段穿过两个冠醚区, 构成了 1:1 的假轮烷结构. 吡啶环上的质子与主体上的氧原子存在着多重 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键作用; 主体 **1** 中的芳环与客体 **8** 上的端基碳之间存在着 $\text{CH}\cdots\pi$ 作用. 这些相互作用对于形成络合物 **1·8** 是非常重要的. 另外, 2D NMR 中客体上亚甲基的质子 H_c 与大环冠醚区出现的相关信号, 也说明固态下的络合物模式与溶液中是一致的. 此外, 与络合物 **1·8** 的络合物模式类似, 客体 **6** 从大环主体 **1** 的中心空腔穿入与大三环主体 **1** 形成 1:1 的络合物, 客体上两个甲基通过强的氢键作用指

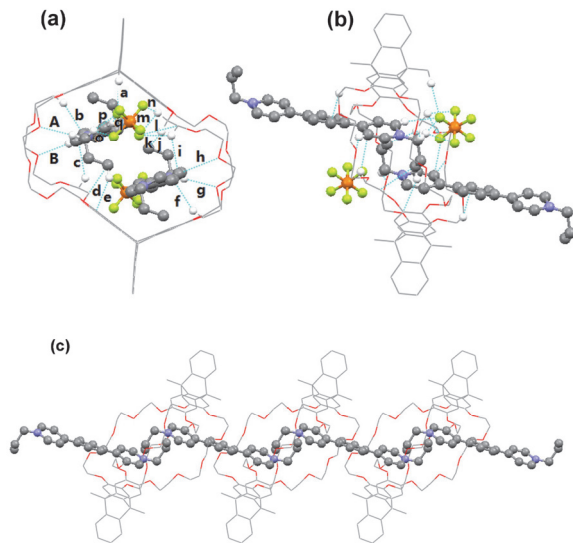


图5 络合物 (**1·7**)_n 的单晶结构

(a) 侧视图, (b) 俯视图, (c) 梯状超分子聚准[3]轮烷; 六氟磷酸根离子和部分氢原子未显示. $\text{CH}\cdots\pi$ 作用: 2.72 (b), 2.88 (c), 3.32 (d), 2.72 (e), 2.72 (f), 2.47 (g), 3.21 (h), 2.88 (i), 2.46 Å (j); $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键作用: 2.47 (A), 2.42 Å (B); $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ 氢键作用: 2.56 (a), 2.35 (k), 3.96 (l), 2.47 (m), 2.39 (n), 2.61 (o), 2.27 (p), 2.59 Å (q)

Figure 5 The crystal structure of complex (**1·7**)_n

(a) side view, (b) top view, and (c) poly[3]pseudorotaxane (**1·7**)_n. Solvent molecules, PF_6^- counterions and hydrogen atoms not involved in the non-covalent interactions were omitted for clarity. The $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ interactions: 2.72 (b), 2.88 (c), 3.32 (d), 2.72 (e), 2.47 (f), 3.21 (h), 2.88 (i), 2.46 Å (j); $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonding: 2.47 (A), 2.42 Å (B); $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ hydrogen bonding: 2.56 (a), 2.35 (k), 3.96 (l), 2.47 (m), 2.39 (n), 2.61 (o), 2.27 (p), 2.59 Å (q)

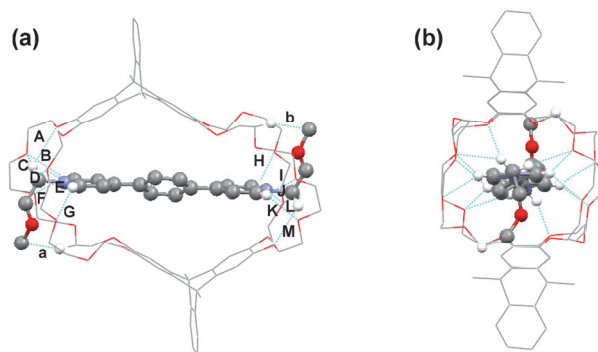


图6 络合物 **1·8** 的单晶结构

(a) 侧视图, (b) 俯视图; 蓝线表示主体与客体之间的非共价键作用. 溶剂分子、六氟磷酸根离子和部分氢原子未显示. $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键作用: 2.64 (A), 2.56 (B), 2.53 (C), 2.67 (D), 2.44 (E), 2.65 (F), 2.63 (G), 2.63 (H), 2.44 (I), 2.65 (J), 2.67 (K), 2.51 (L), 2.64 Å (M); $\text{CH}\cdots\pi$ 作用: 2.83 (a), 2.83 Å (b)

Figure 6 The crystal structure of complex **1·8**

(a) side view and (b) top view. Solvent molecules, PF_6^- counterions and hydrogen atoms not involved in the non-covalent interactions were omitted for clarity. The $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonding: 2.64 (A), 2.56 (B), 2.53 (C), 2.67 (D), 2.44 (E), 2.65 (F), 2.63 (G), 2.63 (H), 2.44 (I), 2.65 (J), 2.67 (K), 2.51 (L), 2.64 Å (M); $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ interactions: 2.83 (a), 2.83 Å (b)

向大环的冠醚空腔(图 S45)^[13], 这种络合模式与大三环主体 **1** 与甲基联吡啶盐以及连接单元为一个、二个烯烃延展的双吡啶盐一致, 都与大环的柔性结构有关.

与上述描述的主体 **1** 与 **8** 形成 1:1 络合物不同, 主

体 **1** 与客体 **4** 虽然也形成了 1:1 的络合物, 但络合模式完全不同. 如图 7 所示, 带有苄基的客体 **4** 从大环主体 **1** 的中心空腔穿入与主体形成 1:1 的络合物. 这一结果与溶液中是一致的. 两个 *N*-苄基位于大环空腔的外部, 且与吡啶环是正交的, 使得客体呈“Z”字形. 另外, 吡啶环与主体上三蝶烯的芳环存在着 π - π 堆积作用; 吡啶环上的质子与主体上的氧原子存在着多重 C—H $\cdots$ O 氢键作用; 另外, 主体 **1** 中的芳环与客体 **4** 上的吡啶环之间还存在着 CH $\cdots$ π 作用. 此外, 如图 7c, 两个相邻的客体的苯环之间还存在着多重 CH $\cdots$ π 与 C—H $\cdots$ O 氢键作用. 由于这些相互作用, 使得两个客体头尾相接形成了类似超分子聚合物的结构. 另外, 与络合物 **1**·**4** 的络合物模式类似, 两个客体 **3** 从大环主体 **1** 的中心空腔穿入与大环主体形成 1:2 的络合物(图 S46)^[13], 这与溶液中结果是一致的.

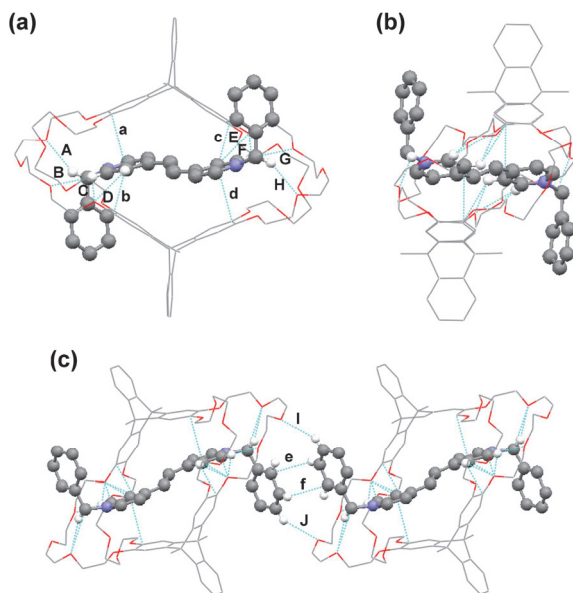


图 7 络合物 **1**·**4** 的单晶结构

(a) 侧视图, (b) 俯视图, (c) 双分子图; 蓝线表示主体与客体之间的非共价键作用. 溶剂分子、六氟磷酸根离子和部分氢原子未显示. π - π 堆积作用: 3.26 (a), 3.26 (d) Å; C—H $\cdots$ O 氢键作用: 2.38 (A), 2.63 (B), 2.61 (C), 2.60 (D), 2.60 (E), 2.61 (F), 2.63 (G), 2.38 (H), 2.89 (I), 2.89 Å (J); CH $\cdots$ π 作用: 2.87 (b), 2.87 (c), 2.65 (e), 2.65 Å (f).

Figure 7 The crystal structure of complex **1**·**4**

(a) side view, and (b) top view. Solvent molecules, PF₆⁻ counterions and hydrogen atoms not involved in the non-covalent interactions were omitted for clarity. The π - π interactions: 3.26 (a), 3.26 Å (d); C—H $\cdots$ O hydrogen bonding: 2.38 (A), 2.63 (B), 2.61 (C), 2.60 (D), 2.60 (E), 2.61 (F), 2.63 (G), 2.38 (H), 2.89 (I), 2.89 Å (J); C—H $\cdots$ π interactions: 2.87 (b), 2.87 (c), 2.65 (e), 2.65 Å (f).

3 结论

总之, 我们证明了三蝶烯大三环主体 **1** 可以与 π -延展双吡啶盐形成稳定的络合物. 根据客体连接单元种类以及端基官能团的不同, 大三环主体 **1** 可以在溶液中与 π -延展双吡啶盐形成 1:1 或 1:2 络合物. 在固态下, 主体 **1** 除了可以与 π -延展双吡啶盐形成 1:1 和 1:2 络合物外, 还可以与客体 **2** 和 **7** 形成梯状聚准[3]轮烷型超

分子组装体. 研究结果为进一步设计构建具有特殊结构与功能的超分子组装体提供了条件.

4 实验部分

主体 **1**^[14]与客体 **3**^[15]、**4**^[16]、**6**^[11]以及(*E*)-1,2-二(4-吡啶基)乙烯^[17], 1,4-二(吡啶-4-基)苯^[18]按照文献方法合成.

4.1 化合物 **2** 的合成

将(*E*)-1,2-二(4-吡啶基)乙烯(0.45 g, 2.5 mmol)与 3-溴丙烷(0.92 g, 7.5 mmol)溶于 150 mL CH₃CN 中, 加热回流 48 h. 反应停止, 旋去溶剂得黄色油状物, 向其中加 20 mL 丙酮, 搅拌下再加 NH₄PF₆ 的饱和水溶液, 直至体系澄清, 旋去溶剂, 加水洗涤固体, 过滤、干燥得 0.45 g 白色固体 **2**, 产率 32.3%. m.p.: 278~280 °C. ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ : 0.98 (t, *J*=7.5 Hz, 6H), 1.93~2.05 (m, 4H), 4.48 (t, *J*=7.5 Hz, 4H), 7.84 (s, 2H), 8.18 (d, *J*=6.8 Hz, 4H), 8.70 (d, *J*=6.8 Hz, 4H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN) δ : 10.7, 25.4, 63.8, 126.9, 135.1, 146.1, 152.2. ESI-MS *m/z* 134.1 [M - 2PF₆⁻]²⁺. Anal. calcd for C₁₈H₂₄F₁₂N₂P₂·H₂O: C 37.51, H 4.55, N 4.86; found C 37.46, H 4.54, N 4.77.

4.2 化合物 **5** 的合成

将(*E*)-1,2-二(4-吡啶基)乙烯(0.45 g, 2.5 mmol)与 2-溴乙醇(0.94 g, 7.5 mmol)溶于 150 mL CH₃CN 中, 加热回流 48 h. 反应停止, 旋去溶剂得黄色油状物, 向其中加 20 mL 丙酮, 搅拌下再加 NH₄PF₆ 的饱和水溶液, 直至体系澄清. 然后, 旋去溶剂, 加水洗涤固体, 过滤、干燥得 0.71 g 白色固体 **5**, 产率 50.6%. m.p. 215.0~216.3 °C. ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ : 3.36 (t, *J*=5.4 Hz, 2H), 3.98 (t, *J*=4.8 Hz, 4H), 4.61 (t, *J*=4.8 Hz, 4H), 7.89 (s, 2H), 8.20 (d, *J*=6.9 Hz, 4H), 8.71 (d, *J*=6.9 Hz, 4H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN) δ : 60.0, 63.1, 125.2, 133.6, 145.0, 151.0. ESI-MS *m/z* 417.3 [M - PF₆⁻]⁺. Elemental analysis calcd for C₁₆H₂₀F₁₂N₂O₂P₂: C 34.18, H 3.59, N 4.98; found C 33.96, H 3.62, N 4.97.

4.3 化合物 **7** 的合成

将 1,4-二(吡啶-4-基)苯(0.284 g, 1.2 mmol)和 3-溴丙烷(1.5 g, 12.2 mmol)溶于 30 mL DMF, 加热回流 48 h. 反应停止, 旋去溶剂得黄色油状物, 向其中加 20 mL 丙酮, 搅拌下再加 NH₄PF₆ 的饱和水溶液, 直至体系澄清. 然后, 旋去溶剂, 加水洗涤固体, 过滤、干燥得 0.35 g 棕色固体 **7**, 产率 48.1%. m.p.: 240~242 °C. ¹H NMR (300 MHz, CD₃COCD₃-*d*₆) δ : 1.07 (t, *J*=7.5 Hz, 6H), 2.18~2.26 (m, 4H), 4.86 (t, *J*=7.5 Hz, 4H), 8.39 (s, 4H), 8.71 (d, *J*=6.8 Hz, 4H), 9.27 (d, *J*=6.8 Hz, 4H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN) δ : 9.3, 24.0, 62.3, 125.4, 129.0, 136.8, 144.2, 154.6. ESI-MS: *m/z* 159.2 [M - 2PF₆⁻]²⁺.

Anal. calcd for $C_{22}H_{26}F_{12}N_2P_2$: C 43.43, H 4.31, N 4.60; found C 43.33, H 4.42, N 4.54.

4.4 化合物 8 的合成

将 1,4-二(吡啶-4-基)苯(0.284 g, 1.2 mmol)和 2-溴乙基甲醚(1.69 g, 12.2 mmol)溶于 30 mL DMF, 加热回流 48 h. 反应停止, 旋去溶剂得黄色油状物, 向其中加 20 mL 丙酮, 搅拌下再加 NH_4PF_6 的饱和水溶液, 直至体系澄清. 然后, 旋去溶剂, 加水洗涤固体, 过滤、干燥得 0.15 g 白色固体 8, 产率 19.5%. m.p.: 194~195 °C. 1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ : 3.36 (s, 6H), 3.88 (t, $J=4.8$ Hz, 4H), 4.72 (t, $J=4.8$ Hz, 4H), 8.18 (s, 4H), 8.36 (d, $J=7.2$ Hz, 4H), 8.75 (d, $J=7.2$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ : 58.0, 60.5, 69.7, 125.0, 129.1, 136.8, 144.8, 154.9. ESI-MS m/z 495.3 $[M-PF_6]^-$. Anal. calcd for $C_{22}H_{26}F_{12}N_2O_2P_2 \cdot 2H_2O$: C 39.06, H 4.47, N 4.14; found C 39.15, H 4.11, N 4.15.

References

- [1] (a) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry*, VCH Publishers, New York, 1995. (b) *Macrocyclic Chemistry: Current Trends and Future Perspectives*, Ed.: Gloe, K., Springer, The Netherlands, 2005. (c) Chen, C.-F.; Ma, Y.-X. *Iptycene Chemistry: From Synthesis to Applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013. (d) Zhang, Z. B.; Luo, Y.; Chen, J. Z.; Dong, S. Y.; Yu, Y. H.; Ma, Z.; Huang, F. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, 50, 1397. (e) Shi, Z. M.; Song, Y.; Lu, F.; Zhou, T. Y.; Zhao, X.; Zhang, W. K.; Li, Z. T. *Acta Chim. Sinica* 2013, 71, 51. (施朱明, 宋宇, 陆方, 周天佑, 赵新, 张文科, 黎占亭, 化学学报, 2013, 71, 51.) (f) Han, C.; Xu, Z.; Diao, C. H.; Chen, X.; Liu, J.; Guo, M. J.; Fan, Z. *Acta Chim. Sinica* 2013, 71, 439. (韩聪, 徐喆, 刁春华, 陈鑫, 刘靖, 郭敏杰, 樊志, 化学学报, 2013, 71, 439.) (g) Zhou, L.; Xu, L. J.; Gong, H. Y. *Acta Chim. Sinica* 2014, 72, 447. (周丽, 徐立进, 龚汉元, 化学学报, 2014, 72, 447.) (h) Yi, J. M.; Xiao, X.; Zhang, Y. Q.; Xue, S. F.; Tao, Z.; Zhang, J. X. *Acta Chim. Sinica* 2014, 72, 949. (易君明, 肖欣, 张云黔, 薛赛凤, 陶朱, 张建新, 化学学报, 2014, 72, 949.) (i) Yue, S. Y.; Zhou, Y. J.; Yao, Y.; Xue, M. *Acta Chim. Sinica* 2014, 72, 1053. (岳诗雨, 周玉娟, 姚勇, 薛敏, 化学学报, 2014, 72, 1053.) (j) Wang, Z.; Zhou, H. J.; Hu, J. Y.; You, J. S.; Gao, G. *Acta Chim. Sinica* 2013, 71, 1257. (王志, 周红军, 胡俊毅, 游劲松, 高戈, 化学学报, 2013, 71, 1257.)
- [2] (a) Zeng, F.; Han, Y.; Yan, Z.-C.; Liu, C.-Y.; Chen, C.-F. *Polymer* 2013, 54, 6929. (b) Zeng, F.; Shen, Y.; Chen, C.-F. *Soft Matter* 2013, 9, 4875. (c) Han, Y.; Gu, Y.-K.; Xiang, J.-F.; Chen, C.-F. *Chem. Commun.* 2012, 48, 11076.
- [3] (a) Sauvage, J. P.; Dietrich-Buchecker, C. *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots*, VCH Publishers, Weinheim, 1999. (b) Badjić, J. D.; Nelson, A.; Cantrill, S. J.; Turnbull, W. B.; Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* 2005, 38, 723. (c) Chong, J. H.; MacLachlan, M. J. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 3301. (d) Chen, C.-F. *Chem. Commun.* 2011, 47, 1674. (e) Yang, J. S.; Yan, J. L. *Chem. Commun.* 2008, 1501. (f) Han, Y.; Meng, Z.; Ma, Y.-X.; Chen, C.-F. *Acc. Chem. Res.* 2014, 47, 2026.
- [4] (a) Ballardini, R.; Balzani, V.; Credi, A.; Gandolfi, M. T.; Venturi, M. *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 445. (b) Meng, Z.; Xiang, J.-F.; Chen, C.-F. *Chem. Sci.* 2014, 5, 1520.
- [5] (a) Blanco, V.; Leigh, D. A.; Marcos, V.; Morales-Serna, J. A.; Nussbaumer, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 4905. (b) Suzuki, Y. J.; Shimada, K.; Chihara, E.; Saito, T.; Tsuchido, Y.; Osakada, K. *Org. Lett.* 2011, 13, 3774.
- [6] (a) Isaacs, L. *Chem. Commun.* 2009, 619. (b) Loeb, S. J. *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 226.
- [7] (a) Zong, Q.-S.; Chen, C.-F. *Org. Lett.* 2006, 8, 211. (b) Zhao, J.-M.; Zong, Q.-S.; Chen, C.-F. *J. Org. Chem.* 2010, 75, 5092. (c) Han, Y.; Lu, H.-Y.; Zong, Q.-S.; Guo, J.-B.; Chen, C.-F. *J. Org. Chem.* 2012, 77, 2422. (d) Han, T.; Chen, C.-F. *J. Org. Chem.* 2007, 72, 7287. (e) Han, T.; Chen, C.-F. *Org. Lett.* 2006, 8, 1069. (f) Peng, X.-X.; Lu, H.-Y.; Han, T.; Chen, C.-F. *Org. Lett.* 2007, 9, 895. (g) Jiang, Y.; Cao, Y.; Zhao, J.-M.; Xiang, J.-F.; Chen, C.-F. *J. Org. Chem.* 2010, 75, 1767. (h) Guan, Y. F.; Ni, M. F.; Hu, X. Y.; Xiao, T. X.; Xiong, S. H.; Lin, C.; Wang, L. Y. *Chem. Commun.* 2012, 48, 8529. (i) Li, S. L.; Xiao, T. X.; Hu, B. J.; Zhang, Y. J.; Zhao, F.; Ji, Y.; Yu, Y. H.; Lin, C.; Wang, L. Y. *Chem. Commun.* 2011, 47, 10755. (j) Zhang, Z. J.; Zhang, H. Y.; Chen, L.; Liu, Y. J. *Org. Chem.* 2011, 76, 8270. (k) Han, Y.; Guo, J.-B.; Cao, J.; Chen, C.-F. *Chin. J. Chem.* 2013, 31, 607. (l) Wang, F.; Han, C.; He, C.; Zhou, Q.; Zhang, J.; Wang, C.; Li, N.; Huang, F. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 11254. (m) Zheng, B.; Wang, F.; Zhang, J.; Ding, X.; Dong, S.; Liu, M.; Zheng, B.; Li, S.; Zhu, K.; Wu, L.; Yu, Y.; Gibson, H. W.; Huang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 1090.
- [8] (a) Porter III, W. W.; Vaid, T. P.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 16559. (b) Hromádová, M.; Kolivoška, V.; Sokolová, R.; Gál, M.; Pospíšil, L.; Valášek, M. *Langmuir* 2010, 26, 17232. (c) Nakagawa, M.; Oh, S. K.; Ichimura, K. *Adv. Mater.* 2000, 12, 403.
- [9] (a) Su, Y.-S.; Chen, C.-F. *Org. Lett.* 2010, 12, 1888. (b) Stancl, M.; Hodan, M.; Sindelar, V. *Org. Lett.* 2009, 11, 4184. (c) Yan, X. Z.; Zhang, M. M.; Wei, P. F.; Zheng, B.; Chi, X. D.; Ji, X. F.; Huang, F. H. *Chem. Commun.* 2011, 47, 9840. (d) Choi, S. W.; Ritter, H. *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 101. (e) Chi, X. D.; Xue, M. *RSC Adv.* 2014, 4, 365.
- [10] (a) Han, Y.; Cao, J.; Li, P.-F.; Zong, Q.-S.; Zhao, J.-M.; Guo, J.-B.; Xiang, J.-F.; Chen, C.-F. *J. Org. Chem.* 2013, 78, 3235. (b) Guo, J.-B.; Han, Y.; Cao, J.; Chen, C.-F. *Org. Lett.* 2011, 13, 5688. (c) Han, Y.; Jiang, Y.; Chen, C.-F. *Chin. Chem. Lett.* 2013, 24, 475.
- [11] Han, Y.; Gu, Y.-K.; Guo, J.-B.; Chen, C.-F. *Eur. J. Org. Chem.* 2015, 1257.
- [12] (a) Connors, K. A. *Binding Constants*, John Wiley and Sons, New York, 1987. (b) Huang, F.; Jones, J. W.; Slobodnick, C.; Gibson, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 14458.
- [13] See the Supporting Information.
- [14] Zhao, J.-M.; Zong, Q.-S.; Chen, C.-F. *J. Org. Chem.* 2010, 75, 5092.
- [15] Schmauch, G.; Knoch, F.; Kisch, H. *Chem. Ber.* 1994, 127, 287.
- [16] Yan, X. Z.; Wei, P. F.; Zhang, M. M.; Chi, X. D.; Liu, J. Y.; Huang, F. H. *Org. Lett.* 2011, 13, 6370.
- [17] Nanasawa, M.; Miwa, M.; Hirai, M.; Kuwabara, T. *J. Org. Chem.* 2000, 65, 593.
- [18] Barnes, J. C.; Juricek, M.; Strutt, N. L.; Frascioni, M.; Sampath, S.; Giesener, M. A.; McGrier, P. L.; Bruns, C. J.; Stern, C. L.; Sarjeant, A. A.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 183.

(Zhao, X.)