

一种可单晶到单晶(SCSC)转变的新型柱[5]芳烃的合成及性质研究*

马长顺 金苇航 童非 顾睿锐* 曲大辉*

(华东理工大学化学与分子工程学院 上海 200237)

摘要 有机智能材料可在特定外界刺激下改变其性能,因而在诸多领域具备应用前景,其刺激响应性通常由分子尺度的结构变化引起.以柱[5]芳烃分子骨架为基础,将萘取代的吩噻嗪引入柱[5]芳烃中,合成了一种新型的骨架功能化柱[5]芳烃(*N*-萘基-吩噻嗪基柱[5]芳烃 **6**).通过对溶剂挥发法生长得到的化合物 **6** 的单晶进行研究,发现该晶体具备热刺激响应性质,能够在加热后,实现单晶到单晶(Single-Crystal-to-Single-Crystal, SCSC)的转变,其分子构象及堆积方式均发生显著变化.进一步地,通过X射线单晶衍射和热重分析验证了溶剂离去诱导单晶中分子构象转变的过程.此外,还发现改变客体溶剂种类也可以用来调节所生长单晶中分子的构象及堆积方式.该工作从分子层面研究和表征了热刺激晶体原位转变现象,为刺激响应智能材料的理性构筑提供依据.

关键词 智能材料;柱芳烃;吩噻嗪;单晶到单晶;刺激响应性

Synthesis and Characterization of a Novel Pillar[5]arene That can Undergo Single-Crystal-to-Single-Crystal (SCSC) Transformation*

Ma, Changshun Jin, Weihang Tong, Fei Gu, Ruirui* Qu, Dahui*

(School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Organic smart materials are able to change their properties in response to specific stimuli, being a type of materials that are potential to be applied in many fields. The stimuli-responsive abilities often arise from variations of structures at the molecular level. In this study, a new type of skeleton-functionalized pillar[5]arene (*N*-naphthyl-phenothiazinyl-pillar[5]arene, **6**) was successfully synthesized by incorporating a quinoline structure with a naphthalene substitution into the pillar[5]arene skeleton. First, compound **2** was obtained through two-step reactions, and was further reacted with 2-aminothiophenol through an amine/carbonyl condensation followed by substitution to yield a quinone-type thiazine structure of pillar[5]arene **3**. Compound **3** was further reduced to a phenol-type structure, *i.e.* compound **4**, by sodium borohydride. Compound **4** was further functionalized with 2-bromo-naphthalene through palladium-catalyzed Buchwald-Hartwig reaction to yield compound **5**. In order to improve stability, the hydroxy group of compound **5** was converted to a methoxy group by injecting iodomethane into the acetone reaction solution of compound **5**, resulting in compound **6**. Structure of compound **6** was characterized by ¹H NMR (nuclear magnetic resonance spectroscopy), ¹³C NMR, high-resolution mass spectra (HRMS), and X-ray single-crystal diffraction. The single crystal of this new pillar[5]arene was able to undergo a single-crystal-to-single-crystal (SCSC) conformational transformation under heating, accompanied by a change in stacking mode. Moreover, it is found that changing the guest molecule can adjust the molecular conformation in the grown single crystal. X-ray single-crystal diffraction and thermogravimetric analysis were used to verify this transformation process. This work studies the solvent-induced crystal conformation transition process from the molecular level, which provides an example for the rational construction of stimuli-responsive smart materials.

Keywords smart materials; pillararenes; phenothiazine; single-crystal-to-single-crystal; stimuli responsiveness

* Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

* E-mail: guruirui@ecust.edu.cn; dahui_qu@ecust.edu.cn

Received April 26, 2023; published May 25, 2023.

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. 22105071, 22025503, 22205064, 2220102004), the Shanghai Municipal Science and Technology Major Project (No. 2018SHZDZX03), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, the Program of Introducing Talents of Discipline to Universities (No. B16017), the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (No. 21JC1401700), the Starry Night Science Fund of Zhejiang University Shanghai Institute for Advanced Study (No. SN-ZJU-SIAS-006), the Shanghai Sailing Program (No. 21YF1409200), and the Shanghai Pujiang Program (No. 22PJ1402200).

* 庆祝《化学学报》创刊 90 周年.

项目受国家自然科学基金(Nos. 22105071, 22025503, 22205064, 2220102004)、上海市科技重大专项(No. 2018SHZDZX03)、中央高校基本科研经费、高校学科人才引进计划(No. B16017)、上海市科学技术委员会(No. 21JC1401700)、浙江大学上海高等研究院星空科学基金(No. SN-ZJU-SIAS-006)、上海扬帆计划(No. 21YF1409200)以及上海浦江计划(No. 22PJ1402200)资助.

1 引言

分子的构象及堆积方式的变化往往会导致其宏观晶体材料性质的改变. 通常来说, 研究者可以通过不同的手段获得不同的构象、堆积方式的晶体, 但如何在不改变晶体晶格有序性的前提下实现晶体内分子构象的原位转变是亟待解决的问题, 因此, 单晶到单晶(Single-Crystal-to-Single-Crystal, SCSC)转变的研究得到了科研工作者的广泛关注^[1-2]. 单晶到单晶是指单晶结构在固态状态下的直接转变, 同时不破坏晶格的有序性. 单晶到单晶的转变可以通过晶体对多种外部刺激(温度^[3-4]、光照^[5-6]、机械力^[6-9]和蒸汽^[9-11])的响应而实现, 已在传感器^[12-14]、吸附^[15-18]、催化^[13]、手性^[19]、信息加密^[20]和分子机器^[21-22]等领域展现了卓越的应用前景.

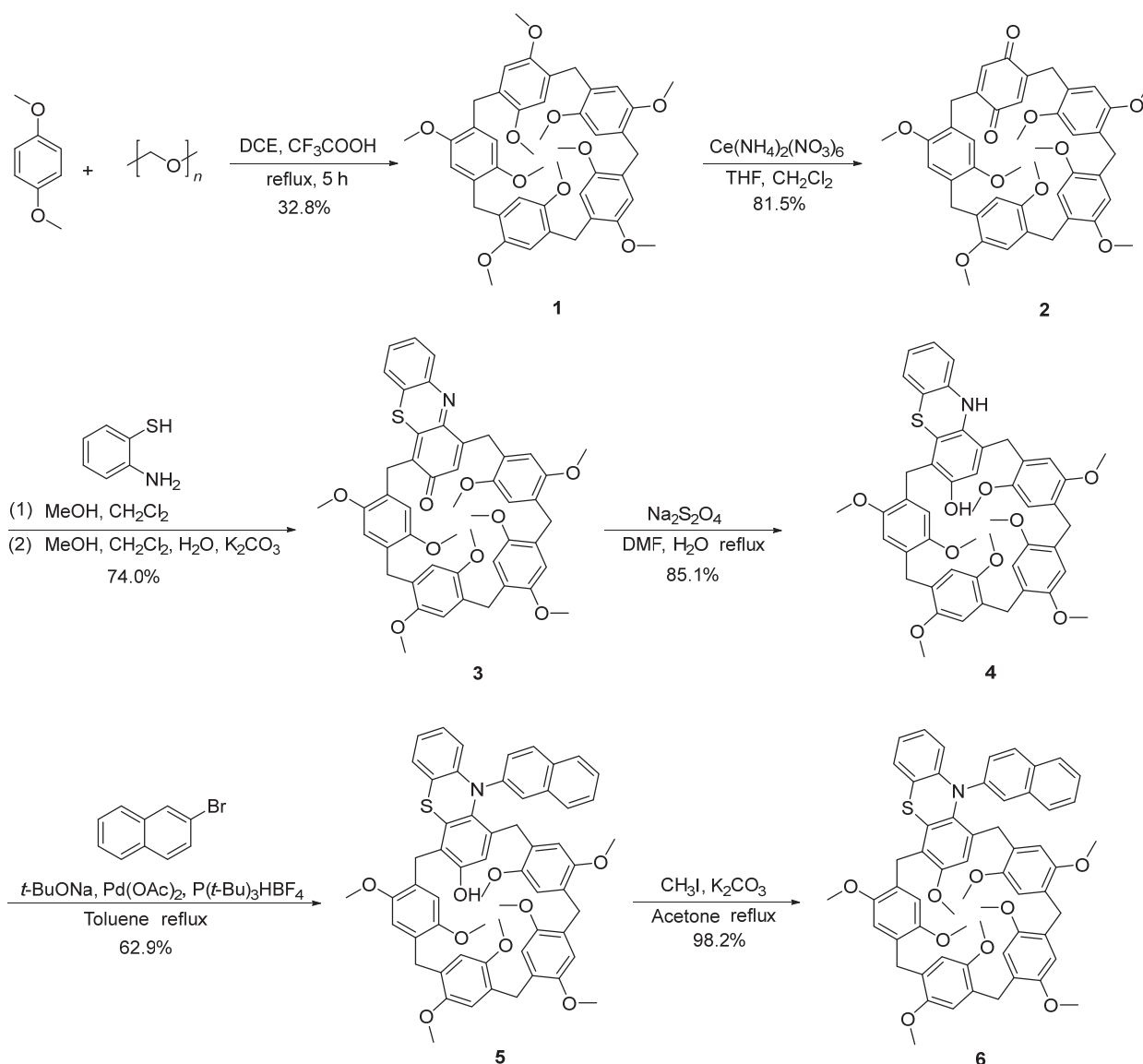
柱芳烃是一类具备柱状结构和独特空腔的大环分

子, 因其空腔结构赋予的主客体性质被广泛应用于超分子化学和功能材料研究^[23-33]. 在本研究中, 为了构建具有新型主客体功能的柱芳烃分子, 将吩噻嗪引入柱芳烃, 成功合成了一种具有新型骨架结构的柱[5]芳烃. 在对晶体解析的过程中, 发现通过加热可以去除晶体结合的部分溶剂, 并且实现单晶到单晶的转变, 此外, 通过改变单晶生长时的溶剂种类也可以对晶体构象进行调控.

2 结果与讨论

2.1 合成及表征

萘取代吩噻嗪柱[5]芳烃化合物的合成路线如 Scheme 1 所示. 首先, 参照文献报道的合成方法得到化合物 **2**, 随后将化合物 **2** 与 2-氨基苯硫酚发生反应得到



图式 1 吩噻嗪修饰的柱[5]芳烃 **6** 的合成路线

Scheme 1 Synthetic route to the phenothiazine-modified pillar[5]arene **6**

酞式吩噻嗪结构的柱芳烃 **3**, 化合物 **3** 进一步被保险粉(连二亚硫酸钠)还原为酞式结构化合物 **4**, 化合物 **4** 在醋酸钨催化下发生 Buchwald-Hartwig 反应与 2-溴萘进一步偶联得到化合物 **5**, 为了提高稳定性, 在化合物 **5** 的丙酮反应液中注入碘甲烷将酚羟基变为甲氧基得到化合物 **6**. 我们通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 等核磁谱图、高分辨质谱(HRMS)和 X 射线单晶衍射等表征手段确认了化合物 **6** 的结构(合成步骤细节、表征谱图见支持信息文件).

2.2 X 射线单晶衍射结果分析

将化合物 **6** 溶于二氯甲烷和乙腈混合溶剂, 通过缓慢挥发法获得该新型柱芳烃的单晶结构, 利用 X 射线衍射分析对结构进行解析. 如图 1 所示, 化合物 **6** 的单晶结构呈五边棱柱状, 与柱[5]芳烃类似. 吩噻嗪单元的引入并未对柱芳烃基础棱柱结构产生影响, 仅是对其中的一个苯环进行延伸. 萘基和吩噻嗪之间以准轴构象相连, 垂直于空腔, 以 2-萘基平面和 N(1)-S(1)-C(6)-C(7)形成的平面之间夹角为参考, 所计算的二面角为 87.04° , 此外萘基相对于六元环的扭转角 C(3)-C(2)-N(1)-C(7)为 17.32° . 在单晶结构中, 乙腈不仅存在空腔中作为大环客体分子, 也处于化合物 **6** 的分子之间(图 1, 2).

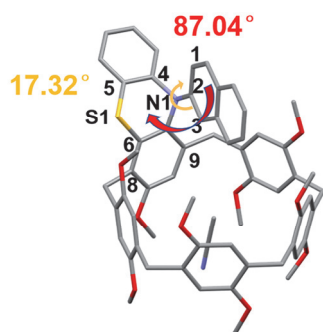


图 1 化合物 **6** 的 X 射线单晶结构
Figure 1 X-ray single crystal structure of compound **6**

2.3 加热下的单晶到单晶(SCSC)转变现象

化合物 **6** 的 X 射线衍射分析结果表明, 初始单晶内

部存在较多的乙腈溶剂分子, 为了尝试去除乙腈, 将该单晶置于真空干燥箱内加热活化, 并再次检测活化后晶体的单晶结构. 意外发现了晶体结构的不可逆原位转变现象: 在真空环境中 60°C 加热 48 h 后, 化合物 **6** 的单晶结构中分子上的萘基和相连的吩噻嗪以吩噻嗪在柱芳烃中的苯环为轴发生了旋转(图 2b), 萘基朝向发生改变, 指向面外, 同时萘基平面和 N(1)-S(1)-C(6)-C(7)形成的平面之间二面角变为 115.54° , 从而发生类似于“蝴蝶扇动翅膀”行为的大幅度构象扭转, 此外, 萘基和吩噻嗪之间 C—N 相连的 C(3)-C(2)-N(1)-C(7)扭转角也从 17.32° 增大为 20.75° . 与此同时, 在加热前后, 分子堆积模式也发生明显改变, 未加热前化合物 **6** 的晶体结构取向不存在一致性(图 2c); 但在加热刺激后, 其单晶结构中分子排列呈现明显的方向性, 构成交错排列方式(图 2d). 加热前后的晶体结构中, 在分子的腔体内均包结乙腈客体分子, 但大环分子之间的乙腈含量在加热后显著降低. 由于柱芳烃大环与包结的乙腈分子之间存在主客体相互作用, 导致加热难以去除空腔内的乙腈分子, 因此我们认为, SCSC 现象的发生与大环间的乙腈分子的离去有很大关联, 分子释放过程带来的空间自由度导致大环具备萘环扭转的可能性, 并进一步引发晶体的整体堆积方式.

为了进一步探究加热前后构象变化的原因, 对两种状态下的晶体结构进行了热重分析(图 3). 从 200°C 开始, 热响应前后的晶体质量均呈现下降趋势, 但在 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 区间内, 两者的质量损耗差异较大. 我们已从单晶解析结果得知, 热刺激前后, 晶体中的乙腈含量不同, 因此我们可以推测热重分析法(TGA)曲线上质量差异的原因也是由于晶体内部不同乙腈含量导致. TGA 曲线的差异进一步证明了单晶在 60°C 加热前后的构象翻转是由于分子内乙腈数目差异造成的. 在加热下, 晶体内分子间的乙腈不断离去, 促使构象改变, 乙腈在整个单晶生长过程中不仅充当了不良溶剂, 促进单晶生长, 同时也影响了所生长出的单晶中分子构象. 在

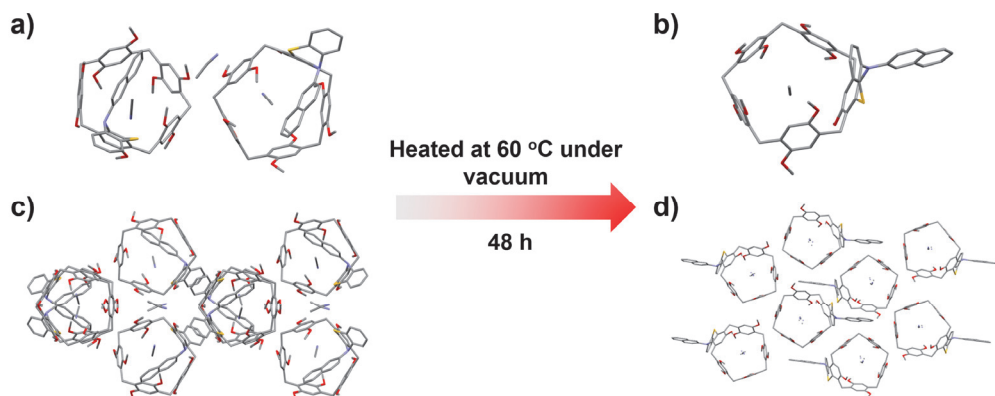


图 2 化合物 **6** 的单晶在加热条件下实现构象转变: (a)加热前的单晶结构; (b)加热后的单晶结构; (c)加热前晶体堆积方式; (d)加热后晶体堆积方式
Figure 2 Single crystals of compound **6** that achieve conformational transformations under heating: single crystal structure (a) before and (b) after heating; crystal stacking pattern (c) before and (d) after heating

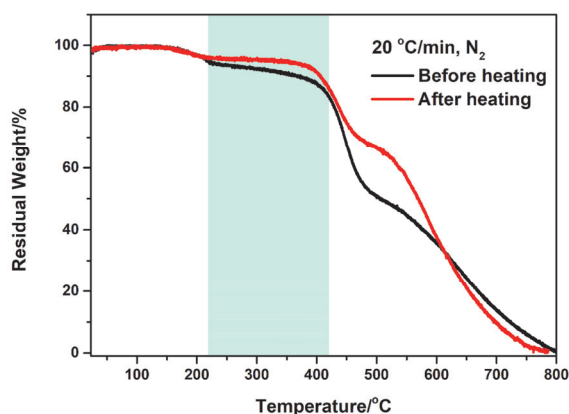


图3 化合物6的晶体在加热前后的热重分析

Figure 3 Thermogravimetric analysis of crystals of compound 6 before and after heating

大量乙腈存在下, 单晶中分子在空腔内乙腈支撑下和其分子之间的乙腈作用下生长出了优势构象, 但是当加热去除了分子间更易离去的乙腈后, 新的环境促使了单晶中分子构象和堆积方式同时发生了改变。

2.4 溶剂对晶体分子构象和堆积方式的调控

为了进一步探究客体溶剂分子对于生长出的单晶中分子构象的影响, 选取柱[5]芳烃研究中的常用客体丁二腈作为不良溶剂, 与良溶剂二氯甲烷组成混合溶剂, 通过缓慢挥发生长得到了新的单晶。通过X射线单晶衍射解析出了该晶体结构, 与乙腈中生长出的单晶结构相比, 丁二腈作为溶剂得到的单晶呈现出不同的构象(图4)。其中, 丁二腈作为客体进入柱[5]大环空腔, 大环的萘基平面和N(1)-S(1)-C(6)-C(7)形成的平面之间二面角为 115.49° , 萘基和吩噻嗪之间以C—N相连的C(3)-C(2)-N(1)-C(7)之间扭转角为 22.08° 。这一单晶构象与在乙腈、二氯甲烷溶剂体系中生长出的单晶在热刺激响应后的构象相近, 同时晶体中分子的堆积方式也和

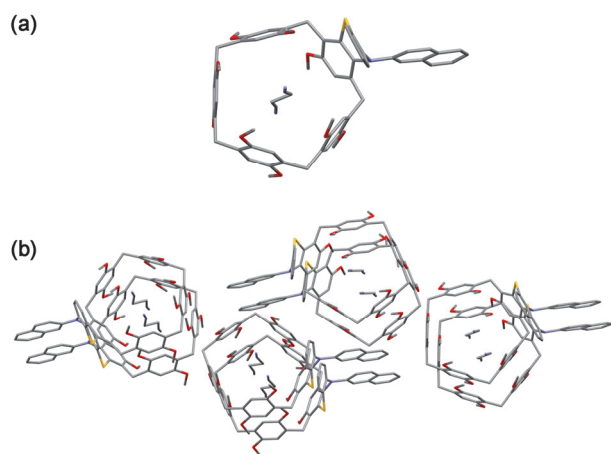


图4 化合物6在丁二腈作为客体以及不良溶剂时所得单晶的(a)单晶结构和(b)堆积方式

Figure 4 (a) Single crystal structure and (b) packing mode of compound 6 obtained from butanedinitrile as the guest and poor solvent

乙腈中生长出的单晶在加热后相类似。因此, 化合物6的单晶构象也被证实能够通过溶剂种类的选择进行调控。

3 结论

综上所述, 本研究在酞式柱[5]芳烃的基础上通过Buchwald-Hartwig交叉偶联引入吩噻嗪单元, 成功合成了一种新型的柱[5]芳烃骨架结构, 即化合物6。通过核磁、质谱、X射线单晶衍射对化合物6的结构进行了结构表征和确认。我们发现, 通过在真空条件下加热晶体去除大环分子间的乙腈分子, 可以引起SCSC转变, 实现对晶体分子构象与堆积方式的整体调节; 此外, 单晶生长时所用的溶剂种类, 也可用于调节晶体的构象与堆积方式。该研究拓宽了柱芳烃在SCSC转变领域的研究, 为刺激响应智能材料的理性构筑提供依据。后续关于该体系的拓展和应用研究正在进行中。

References

- [1] Zheng, Y.; Jia, X.; Li, K.; Xu, J.; Bu, X. H. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *12*, 2100324.
- [2] Zhang, J. P.; Liao, P. Q.; Zhou, H. L.; Lin, R. B.; Chen, X. M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5789.
- [3] Mohanrao, R.; Sureshan, K. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 1243.
- [4] Krishnan, B. P.; Sureshan, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1692.
- [5] Fujimoto, A.; Fujinaga, N.; Nishimura, R.; Hatano, E.; Kono, L.; Nagai, A.; Sekine, A.; Hattori, Y.; Kojima, Y.; Yasuda, N.; Morimoto, M.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Feringa, B. L.; Uchida, K. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12307.
- [6] Kitagawa, D.; Kawasaki, K.; Tanaka, R.; Kobatake, S. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 7524.
- [7] Karothu, D. P.; Weston, J.; Desta, I. T.; Naumov, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13298.
- [8] Mondal, A.; Bhattacharya, B.; Das, S.; Bhunia, S.; Chowdhury, R.; Dey, S.; Reddy, C. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 10971.
- [9] Jin, M.; Sumitani, T.; Sato, H.; Seki, T.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2875.
- [10] Mobin, S. M.; Srivastava, A. K.; Mathur, P.; Lahiri, G. K. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1447.
- [11] Ma, F.; Sun, R.; Sun, A.-H.; Xiong, J.; Sun, H.-L.; Gao, S. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 930.
- [12] Rodriguez-Jimenez, S.; Feltham, H. L.; Brooker, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 15067.
- [13] Liu, F.; Xu, Y.; Zhao, L.; Zhang, L.; Guo, W.; Wang, R.; Sun, D. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 21545.
- [14] Saini, A. K.; Natarajan, K.; Mobin, S. M. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9870.
- [15] Jie, K.; Zhou, Y.; Li, E.; Huang, F. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2064.
- [16] Shi, B.; Shangguan, L.; Wang, H.; Zhu, H.; Xing, H.; Liu, P.; Liu, Y.; Liu, J.; Huang, F. *ACS Mater. Lett.* **2019**, *1*, 111.
- [17] Ogoshi, T.; Sueto, R.; Yoshikoshi, K.; Sakata, Y.; Akine, S.; Yamagishi, T. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 9849.
- [18] Lee, S.; Kim, D.; Park, I.-H.; Jung, O.-S. *CrystEngComm* **2021**, *23*, 40.
- [19] Li, Y.; Zhao, B.; Xue, J. P.; Xie, J.; Yao, Z. S.; Tao, J. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 6908.
- [20] Zhang, Z.; Lin, Y.; Jin, J.; Gong, L.; Peng, Y.; Song, Y.; Shen, N.; Wang, Z.; Du, K.; Huang, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 23373.
- [21] Li, N. Y.; Liu, D.; Ren, Z. G.; Lollar, C.; Lang, J. P.; Zhou, H. C. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 849.
- [22] Li, H.; Qu, D.-H. *Sci. China Chem.* **2015**, *58*, 916.
- [23] Han, C.; Zhang, Z.; Chi, X.; Zhang, M.; Yu, G.; Huang, F. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1775 (in Chinese). (韩成友, 张子彬, 池小东, 张明明, 喻国灿, 黄飞鹤, 化学学报, **2012**, *70*, 1775.)

- [24] Wang, K.; Tian, X.; Jordan, J. H.; Velmurugan, K.; Wang, L.; Hu, X.-Y. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 89.
- [25] Fa, S.; Kakuta, T.; Yamagishi, T.-A.; Ogoshi, T. *CCS Chem.* **2019**, *1*, 50.
- [26] Behera, H.; Yang, L.; Hou, J. L. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 215.
- [27] Yi, J.; Chen, M.; Xue, S.; Tao, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 653 (in Chinese). (易君明, 陈明华, 薛赛凤, 陶朱, 有机化学, **2016**, *36*, 653.)
- [28] Wu, M.; Yang, Y.; Xue, M. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1057 (in Chinese). (吴明港, 杨勇, 薛敏, 化学学报, **2022**, *80*, 1057.)
- [29] Yue, S.; Zhou, Y.; Yao, Y.; Xue, M. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 1053 (in Chinese). (岳诗雨, 周玉娟, 姚勇, 薛敏, 化学学报, **2014**, *72*, 1053.)
- [30] Xiao, M.; Cheng, M.; Shi, F. *Sci. Sin. Chim.* **2017**, *47*, 40 (in Chinese). (肖萌, 成梦娇, 石峰, 中国科学: 化学, **2017**, *47*, 40.)
- [31] Cheng, M.; Gong, W.; Lu, M.; Ma, J.; Lu, Z.; Li, H. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 925.
- [32] Liu, J.; Sun, X. W.; Huang, T. T.; Zhang, Y. M.; Yao, H.; Wei, T. B.; Lin, Q. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 3421.
- [33] Li, Y. W.; Fu, Y. H.; Hou, J. L. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 1293.

(Lu, Y.)