

新型杯呋喃大环的合成、结构及其与酸相互作用的研究

王衍军^{a,b} 王瑞欣^a 杨浦曦^a 陈慧芷^a 郭德复^a 高广鹏^{*,a} 李晓芳^{*,a}

(^a北京理工大学化学与化工学院 北京 100081)

(^b山东能源集团煤气化新材料科技有限公司 山东济南 250101)

摘要 以呋喃和四氢吡喃酮为原料,在硫酸催化作用下进行缩合反应,得到杯[4]呋喃大环化合物 **C4TP** 和少量杯[6]呋喃大环化合物 **C6TP**。采用核磁、质谱等分析测试手段对大环进行了表征,并通过 X 射线单晶衍射技术测定了大环 **C4TP** 和 **C6TP** 的晶体结构。研究发现,杯呋喃大环 **C4TP** 可与酸类化合物发生相互作用而变色,并通过紫外-可见吸收光谱对大环主体 **C4TP** 与系列酸客体的相互作用进行了系统研究。结果表明,大环 **C4TP** 与不同酸相互作用,可在可见光区产生新的吸收带而表现出不同颜色,尤其与甲磺酸(MSA)相互作用时,可在 300~700 nm 较宽范围产生吸收而显示绿色。之后研究了相互作用时间以及加入不同物质的量 MSA 对可见吸收光谱的影响,结果显示,大环分子 **C4TP** 与 MSA 相互作用 48 h 后,体系达到稳定状态,物质的量比为 1 : 2000 时,相互作用可达到较高强度。本研究为探索杯呋喃大环与酸类化合物主客体相互作用提供了新的模型和思路。

关键词 杯呋喃; 大环化合物; 合成; 晶体结构; 主客体相互作用

Research on the Synthesis, Structure and Interactions with Acid of Novel Calixfuran Macrocycle

Wang, Yanjun^{a,b} Wang, Ruixin^a Yang, Puxi^a Chen, Huizhi^a Guo, Defu^a

Gao, Guangpeng^{*,a} Li, Xiaofang^{*,a}

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(^b Shandong Energy Group Coal Gasification New Materials Technology Co., Ltd., Shandong Energy Group Co., Ltd., Jinan 250101, China)

Abstract Calixarene derivatives are widely used in the fields of supramolecular chemistry, coordination chemistry, self-assembly chemistry, optoelectronic materials, and so on. The extensive development of calixarene studies has fostered growing interest in exploring the chemistry of heterocalixarenes, particularly while the aryl units of calixarenes are replaced by heterocycles. Calixfurans, also known as tetraoxaporphyrinogens, represent a significant class of heterocalixarenes. Here, we present a novel class of calixfuran macrocycles and study their interactions with acid compounds. Under catalysis by sulfuric acid, furan and tetrahydro-2H-pyran-4-one were condensed to obtain calix[4]furan macrocyclic compound **C4TP** and calix[6]furan macrocyclic compound **C6TP**. The macrocycles were characterized by ¹H nuclear magnetic resonance (¹H NMR), ¹³C nuclear magnetic resonance (¹³C NMR), and mass spectrometry, specifically, the structure of **C4TP** and **C6TP** were determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. The crystal of **C4TP** was cuboidal, colorless with smooth surface, good light transmittance, and triclinic system, space group name was *P*-1. According to the single crystal structure, the molecular skeleton showed a tetragonal cup structure with mirror symmetry. The four furan rings were enclosed like four walls, and tetrahydropyranes were located at the four corners through spiral-conjugate interactions. It was found that the solvents of macrocycle **C4TP** could change color after interacting with acid compounds. The interactions between the macrocycle host **C4TP** and a series of acid guests were systematically studied by ultraviolet-visible absorption spectroscopy. The results indicated that the solvents of macrocycle **C4TP** and different acids presented new absorption bands in the visible light region, exhibiting different colors. Particularly, when macrocycle **C4TP** was mixed with methanesulfonic acid (MSA), it appeared a wide range absorption over 300~700 nm and displayed green color. Subsequently, we investigated the effects of interaction time and different equivalents of MSA on the ultraviolet-visible absorption spectra. The results figured out that the interaction between the macrocycle **C4TP** and MSA essentially reached a stable state after 48 h, and achieved a high intensity at a molar ratio of 1 : 2000. This study provides a new model and insight into the research of host-guest interactions of calixfuran macrocycles with acid.

Keywords calix[n]furans; macrocyclic compound; synthesis; crystal structure; host-guest interaction

* E-mail: guangpeng008@bit.edu.cn, xfli@bit.edu.cn

Received January 23, 2025; published April 21, 2025.

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 (No. 22475018).

项目受国家自然科学基金面上项目(No. 22475018)资助。

1 引言

大环化合物作为一类具有特殊结构和功能的有机分子,在化学领域中备受关注^[1-3].其中,杯芳烃被广泛用作超分子化学、配位化学、自组装、光电材料中的构建单元^[4-6].随着杯芳烃研究的不断发展,人们越来越关注探索杂环杯芳烃类化合物的化学性质^[7-8].杯咪喃,或称四氧卟啉原,是杂环杯芳烃的一个主要类别.尽管咪喃氧的给电子能力相对较弱^[9-11],杯咪喃类化合物因其与冠醚相似的弱配位作用而引人关注.杯咪喃不仅展现出巨大的分子刚性和稳定空腔结构,其框架内的咪喃环还具有显著的电子给体活性.杯咪喃独特的空间构型和多样化的化学特性,使其在材料科学、超分子化学以及生物模拟等多个领域中展现出巨大的应用潜力^[12-13].近年来,得益于合成技术的飞速进步,杯咪喃类化合物的合成方法已取得了较大进展,然而其应用领域的发展尚显不足,尤其该类化合物与酸类化合物相互作用研究仍是空白.

在主客体相互作用的研究领域,大环分子与酸类分子之间存在独特的相互作用而备受关注^[14-15].二者通过氢键等非共价相互作用形成稳定的复合物,可能会引起大环构象和堆积方式的改变,进而影响其物理化学性质,赋予大环分子全新的性质和功能.这种相互作用不仅在分子识别和催化反应中扮演着关键角色,而且在材料科学、药物设计以及环境化学等领域展现出广泛的应用潜力.这种相互作用也对大环分子的稳定性、溶解性和反应活性产生影响,还为探索大环分子的功能应用提供了新的可能性.

本工作采用硫酸催化条件下咪喃和四氢吡喃酮脱水缩合作用,制备得到杯[4]咪喃大环化合物 **C4TP** 和杯

[6]咪喃大环化合物 **C6TP**,并将 **C4TP** 用于对系列酸分子的相互作用研究.尽管有报道称,在类似杯咪喃化合物中加入酸会引起开环现象,进一步导致化合物氢谱峰形、峰面积、化学位移明显改变^[12,16].然而本研究中,在大环化合物 **C4TP** 中加入酸类化合物,其本征吸收仍然保留,在可见光区产生了新的吸收峰,且 **C4TP** 的质子峰峰形、峰面积并无改变,化学位移略向低场移动,并未观测到开环现象,该相互作用机理仍在深入研究.

2 结果与讨论

2.1 杯咪喃大环化合物合成

在杯咪喃大环的合成领域,研究者们已经开发出多种合成策略,根据反应步骤的多少主要分为一步合成法和多步合成法^[17-18].其中一步合成法通常是以酸性条件下 BF_3 为催化剂,咪喃和对称的脂肪酮脱水缩合,得到 [4+4] 杯咪喃大环化合物,该过程简洁高效而受到青睐.本研究以咪喃和四氢吡喃酮为原料,以 90.5% 硫酸为催化剂,即可制备 [4+4] 杯咪喃大环 **C4TP**,还意外地得到了少量的 [6+6] 杯咪喃大环 **C6TP**,两个化合物最高产率分别为 20% 和 3% (图 1),该类化合物广泛溶解于二氯甲烷、四氢咪喃、甲苯等溶剂中,难溶于正己烷和甲醇中.在二氯甲烷中溶解度约为 7.1 g (100 g 二氯甲烷),在甲醇中溶解度约为 0.43 g (100 g 甲醇),水中溶解度约为 0.12 g (100 g 水).该类大环的制备为探究杯咪喃大环性质提供了新的研究对象.

2.2 杯咪喃大环 **C4TP** 和 **C6TP** 的核磁共振氢谱(^1H NMR)和质谱(MS)

由大环 **C4TP** 和 **C6TP** 的 ^1H NMR 谱(见支持信息)可以看出,两个大环分子的质子峰化学位移(δ)和峰型

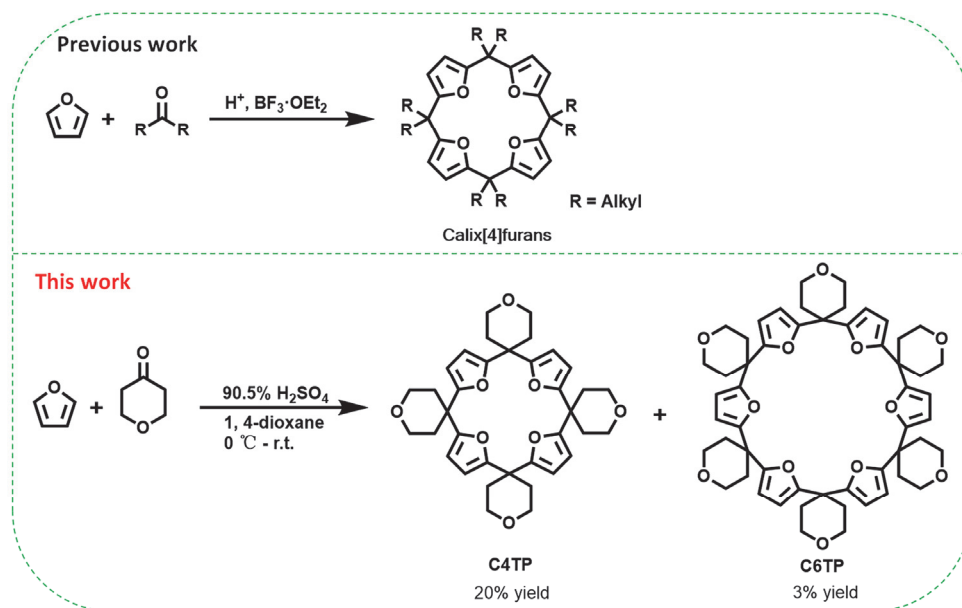


图 1 杯咪喃大环 **C4TP** 和 **C6TP** 的合成路线
Figure 1 Synthetic route of **C4TP** and **C6TP**

完全相同. 咪喃的 β 质子峰为单峰, 化学位移在 5.93 处, 四氢吡喃单元靠近 O 的质子峰为三重峰, 化学位移在 3.66 处, 四氢吡喃单元远离 O 的质子峰也为三重峰, 化学位移在 2.15 处. 对大环 **C4TP** 和 **C6TP** 分子量进行表征, 实测值与理论值基本一致.

2.3 杯咪喃大环 **C4TP** 和 **C6TP** 晶体结构和堆积

杯咪喃大环 **C4TP** 的 X 射线衍射(XRD)数据显示(见支持信息图 S1), 该化合物粉末在 7.88° , 15.86° 和 32.13° 出现衍射峰, 衍射峰峰位分别对应于(100)、(200)、(400)三个晶面. 通过溶剂扩散法培养得到杯咪喃大环 **C4TP** 和 **C6TP** 的晶体, 并通过 X 射线晶体衍射及解析优化数据, 明确了化合物的分子结构, 晶体学结构参数见支持信息(表 S1, CCDC 编号: 2427546, 2442547).

杯咪喃大环 **C4TP** 晶体形状近似于长方体(图2), 表面光滑, 无色, 透光性较好, 其晶系是三斜晶系, 空间群名称为 *P*-1. 根据单晶结构显示, 该分子骨架呈现为四方杯状结构, 具有镜面对称性; ①, ②和④三个咪喃环单元氧原子朝向纸面内, 咪喃环③氧原子朝向纸面外, 四个咪喃氧原子基本在同一个大环平面. 其中咪喃环①与②同方向接近平行, 二面角约为 23.20° , 氧原子距离略近, 约为 0.479 nm, β 碳原子距离略远(0.563~0.564 nm), 它们与大环平面接近垂直, 二面角分别为 74.58° 和 82.22° . 咪喃环③与大环二面角约为 88.39° , 咪喃环④与大环二面角约为 27.69° , 咪喃环③与④夹角较大, 约为 63.96° , 氧原子距离约为 0.483 nm. 四氢吡喃均呈椅式构象, 向大环四个角伸展, 以减小空间位阻. 整个分子空腔大小约为 0.526 nm, 分子大小约 1.216 nm. **C4TP** 每个晶胞中含有两个分子, 同一层分子平行排列, 相邻两层背靠背排列.

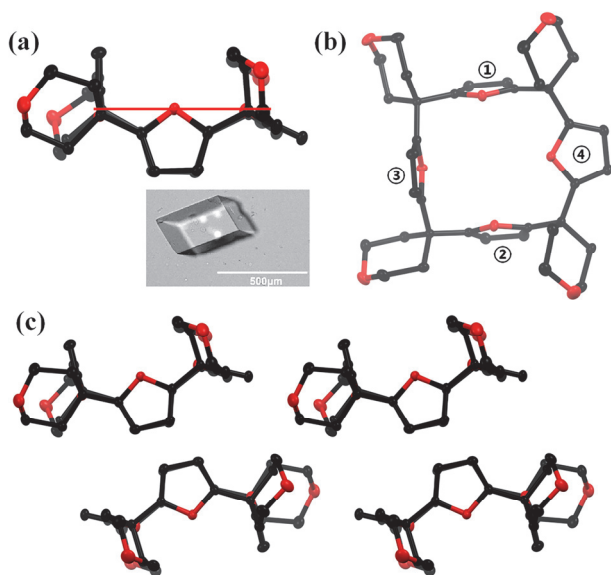


图2 **C4TP** 的单晶结构, (a)主视图(内插图晶体光学显微镜晶体图像), (b)俯视图, (c)堆积图

Figure 2 Single crystal structures of **C4TP**, (a) main view (insert: optical microscopy image), (b) top view and (c) packing mode

杯咪喃大环 **C6TP** 晶体形状近似于八面体(见支持信息图 S2), 表面光滑, 无色, 透光性较好, 其晶系是立方晶系, 空间群是 *Pa*-3, 分子结构类似于一个上下两极开放的分子笼, 分子具有中心对称性和 C_3 轴对称性. 六个咪喃氧朝向分子中心, 基本在同一赤道平面, 六个四氢吡喃均为椅式构象, 分布在经线上, 两极各三个间位排列, 充分向空间伸展, 其氧原子朝向开口两端. 每个咪喃环与赤道面之间的角度均约 43.47° , 相邻两个咪喃环之间的夹角均约 73.15° , 相对的两个咪喃环基本在同一平面, 咪喃氧相互靠近, 距离约为 0.604 nm, 其连线交于一点, β -C 最远距离约为 1.036 nm, 高度约为 0.891 nm. **C6TP** 分子堆积是紧密六方堆积, 从晶体堆积俯视图可以看到, 同一层每一个分子赤道面有六个分子围绕, 从侧视图看到, 每一个分子上方和下方各有三个分子围绕, 每个分子的咪喃 β -H 与另一个分子四氢吡喃氧形成氢键, 距离约为 0.233 nm.

2.4 杯咪喃大环 **C4TP** 和 **C6TP** 的物理化学性质

我们对杯咪喃大环 **C4TP** 和 **C6TP** 进行基本物理化学性质表征, 相关图谱和数据见图 3 和表 1. 通过对 **C4TP** 和 **C6TP** 的紫外-可见吸收光谱进行分析(图 3a), 我们可以观察到两个化合物的吸收光谱很相似, 在 200~275 nm 范围有较强且相对较窄的吸收, 半峰宽分别为 15 nm 和 16 nm, 波峰均在 231 nm. 这种窄吸收范围的特性与咪喃本身的吸收以及该化合物特有的螺共轭结构密切相关^[19-21]. 具体来说, 该化合物中, 四氢吡喃环和四个咪喃组成的大环共享碳原子, 且接近垂直, 导致分子构型高度固定, 不易扭转, 分子刚性较强, 减少了分子振动/转动引起的能级展宽, 电子离域范围有限, 使电子跃迁能量分布较窄, 导致其在紫外区域的吸收峰较为集中, 从而表现为较窄的紫外吸收光谱. 这两种化合物溶液均为无色, 固体均为白色.

杯咪喃大环 **C4TP** 和 **C6TP** 的电化学性质均通过循环伏安法(CV, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 四正丁基铵六氟磷酸盐(TBAPF₆), $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)在 CH_2Cl_2 中进行了测试, 二者均显示出氧化电位而没有还原电位(图 3b), **C4TP** 的起始氧化电位为 1.50 V, **C6TP** 的起始氧化电位为 1.48 V, 表明该类化合物较为稳定, 不易被氧化.

为了了解杯咪喃大环 **C4TP** 和 **C6TP** 的热稳定性, 在氮气流动下以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率对该类化合物进行了热重分析(TGA). 结果表明, **C4TP** 和 **C6TP** 的分解温度(失重 5% 的温度, T_d)分别为 306°C 和 293°C , 表明该类化合物具有优异的热稳定性(图 3c).

2.5 杯咪喃大环 **C4TP** 与酸相互作用研究

2.5.1 杯咪喃大环 **C4TP** 与系列酸作用体系的紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱

由于该类大环化合物具有独特的环状结构和内部空腔, 能够提供特定的结合位点, 我们尝试该类大环化

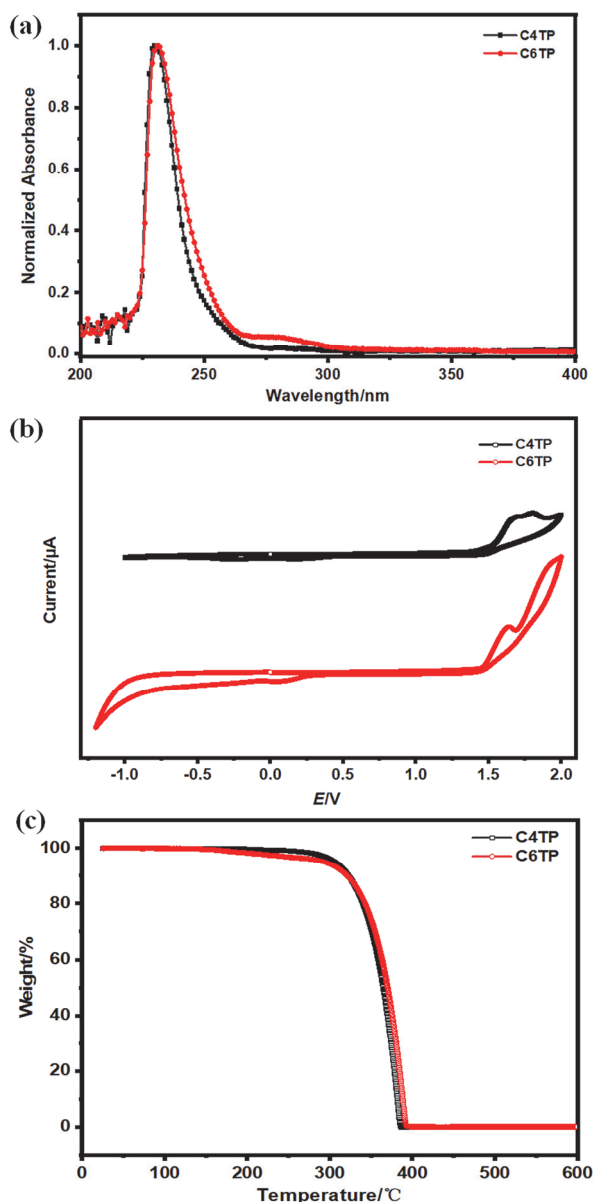


图3 C4TP 和 C6TP 的(a)紫外-可见光谱图, (b)循环伏安法电化学图和(c)热重分析图

Figure 3 (a) UV-Vis spectra, (b) cyclic voltammograms (CV) and (c) thermogravimetric analysis (TGA) of C4TP and C6TP

合物与酸类化合物相互作用的研究. 在大环 C4TP 二氯甲烷溶液中分别加入不同酸后(HAc、HCl、HBr、HNO₃、CF₃COOH (TFA)、CH₃SO₃H (MSA)), 可观察到不同颜色变化, 而当有少量水或醇存在时, 未观察到颜色变化. 随后通过紫外-可见吸收光谱对该现象进行了系统表征. 从 UV-Vis 光谱扫描曲线(图 4a)可以看出, 加入所有酸后, 大环 C4TP 在 231 nm 附近特征吸收仍完整保留. 其中, 加入 HAc 或 HCl 后, 溶液吸收光谱范围与大环吸收光谱范围基本一致, 溶液的颜色没有发生变化, 仍为无色. 加入 HNO₃ 或 TFA 后, 样品吸收光谱分别在 295 nm 和 450 nm 产生新的吸收峰, 溶液的颜色由无色变为橙

黄色. 而分别加入 H₂SO₄ (见支持信息图 S3)、HBr 和 MSA 后, 溶液的颜色由无色变为绿色, 其中加入 H₂SO₄ 后在 275~900 nm 范围产生广泛吸收峰; 加入 HBr 或 MSA 后, 在 275~700 nm 范围产生广泛吸收峰, 最大波长分别为 610 和 621 nm. 图 4b 为二氯甲烷溶液中大环 C4TP 与 C4TP-MSA 的紫外-可见吸收光谱、瞬态稳态荧光发射光谱对比图, 由图可以看出, 大环 C4TP 在 231 nm 激发时, 荧光发射峰在 352 nm, Stocks 位移为 121 nm, 365 nm 紫外光照下显示蓝色; 而加入 MSA 后, 231 nm 激发时, 在 350~700 nm 产生广泛荧光发射峰, 最大发射波长为 516 nm, 365 nm 紫外光照下显示玫红色. 我们也尝试了在大环 C4TP 的二氯甲烷溶液中加入四苯基硼酸钠, 然而该混合溶液始终保持无色透明, 无任何变化.

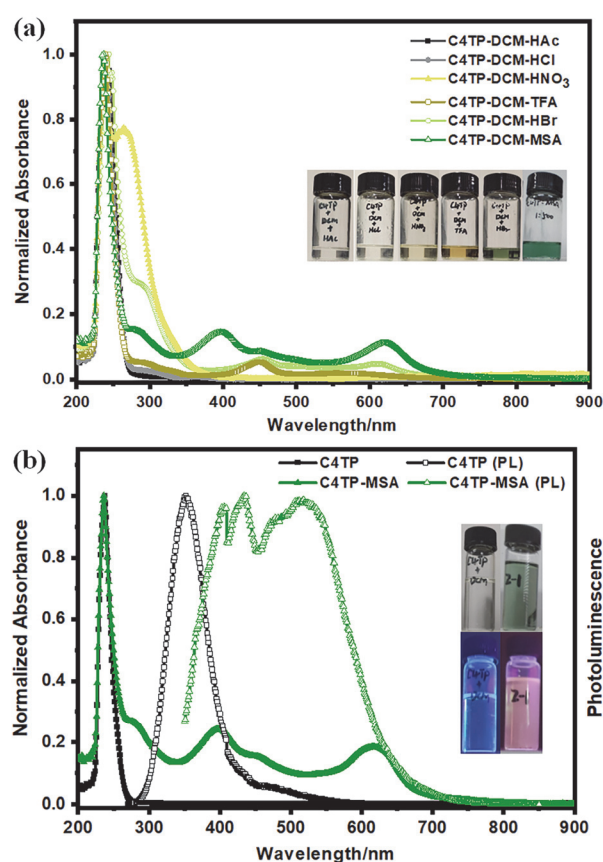


图4 (a)大环 C4TP 与酸分子(HAc, HCl, HNO₃, TFA, HBr, MSA)作用体系的紫外-可见吸收光谱, 内插图为大环 C4TP 与酸分子作用体系的溶液在日光下的颜色. (b)大环 C4TP 与 C4TP-MSA 作用体系的归一化紫外与荧光光谱, 内插图: 左上和右上分别为 C4TP 和 C4TP-MSA 溶液在日光下的颜色, 左下和右下分别为 C4TP 和 C4TP-MSA 溶液在 365 nm 紫外光照下的颜色

Figure 4 (a) UV-Visible absorption spectra of macrocyclic C4TP interacting with acid molecules (HAc, HCl, HNO₃, TFA, HBr, MSA). Insets: The solvent colors of C4TP-acid under daylight; (b) Normalized UV and fluorescence tests of the C4TP-MSA interaction system. Insets: The top left and top right show the colors of C4TP and C4TP-MSA solutions under daylight, respectively; the bottom left and bottom right show the colors of C4TP and C4TP-MSA solutions under 365 nm UV light, respectively

表1 C4TP, C6TP 和 C4TP-MSA 的光物理和电化学数据

Table 1 Optical and electrochemical data for C4TP, C6TP and C4TP-MSA

	UV-Vis ^a	E_g^{opt} / eV	λ_{em}^b / nm	Stokes/ nm	T_d^c / °C	CV ^d
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$					E^{ox}/V
C4TP	231	5.37	352	122	306	1.50
C6TP	231	5.37	—	—	293	1.48
C4TP-MSA	615	2.02	516	—	—	—

^a The photophysical properties of the compounds were measured in CH_2Cl_2 (C4TP $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $n(\text{C4TP}) : n(\text{MSA}) = 1 : 1000$ (molar ratio); E_g^{opt} is the optical band gap and estimated from the onset of the absorption peak, ($E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$); ^b Measured in CH_2Cl_2 (concentration of C4TP is $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$); ^c Decomposition temperature determined by TGA corresponding to 5% weight loss at $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ under nitrogen flow. ^d CVs were measured in ultradry dichloromethane with TBAPF_6 ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) as the supporting electrolyte and a scan rate of $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; E_{ox} is the onset of the oxidation potential.

2.5.2 杯呔喃大环 C4TP 与 MSA 作用体系的 UV-Vis 光谱

我们进一步采用 UV-Vis 光谱滴定技术, 研究了大环 C4TP 中加入 MSA 后相互作用时间以及加入不同物质的量 MSA 对紫外-可见吸收光谱的影响。

首先, 研究了大环 C4TP 与 MSA (1000 equiv.) 相互作用随时间的变化(图 5). 溶液随时间延长逐渐转为绿色并不断加深, 390 nm 和 620 nm 附近分别产生新的吸收峰且逐渐升高; 以相互作用时间为横坐标, 390 nm 和 620 nm 处吸收峰相对强度为纵坐标作图, 可以看出, 10 h 后, 溶液颜色和吸收强度变化趋缓, 48 h 后, 溶液颜色和吸收强度基本稳定, 大环 C4TP 与 MSA 相互作用达到平衡。

随后, 我们研究了大环分子 C4TP 与不同物质的量 MSA 相互作用的紫外-可见吸收变化. 在大环分子 C4TP 二氯甲烷溶液中分别加入 1~7000 equiv. MSA, 随着 MSA 比例的增加, 390 nm 和 620 nm 附近产生新吸收峰且逐渐增强(图 6a), 溶液逐渐转为绿色直至深绿色(如图 6c); 以加入 MSA 与大环 C4TP 的物质的量比为横坐标, 390 nm 和 620 nm 处吸收峰相对强度为纵坐标作图(图 6b), 在 MSA 物质的量增加到 100 equiv. 时, 390 nm 和 620 nm 处出现明显的吸收峰, 同时可观察到溶液表现出明显绿色; 当加入酸含量超过 2000 equiv. 后, 吸收强度逐渐平缓, 溶液绿色变化不大。

由以上研究可以得出结论, 大环分子 C4TP 与 MSA 相互作用 48 h 后, 体系基本稳定, 物质的量比为 1 : 2000 时, 相互作用可达到较高强度。

我们还对比了呔喃与 MSA 作用体系的 UV-Vis 吸收光谱, 见支持信息图 S4. 可以看出, 呔喃吸收波长在 228 nm 附近, 加入 10~100 equiv. MSA 后, 其吸收光谱并无明显变化, 而加入 1000 equiv. MSA 后, 吸收光谱在 300~500 nm 产生微弱吸收, 溶液颜色转为极浅棕黄色。

2.5.3 杯呔喃大环 C4TP 与 MSA 作用体系的 ^1H NMR

为了进一步理解大环 C4TP 与 MSA 发生相互作用的机理, 采用 ^1H NMR 滴定技术, 监测了加入 0.2~10

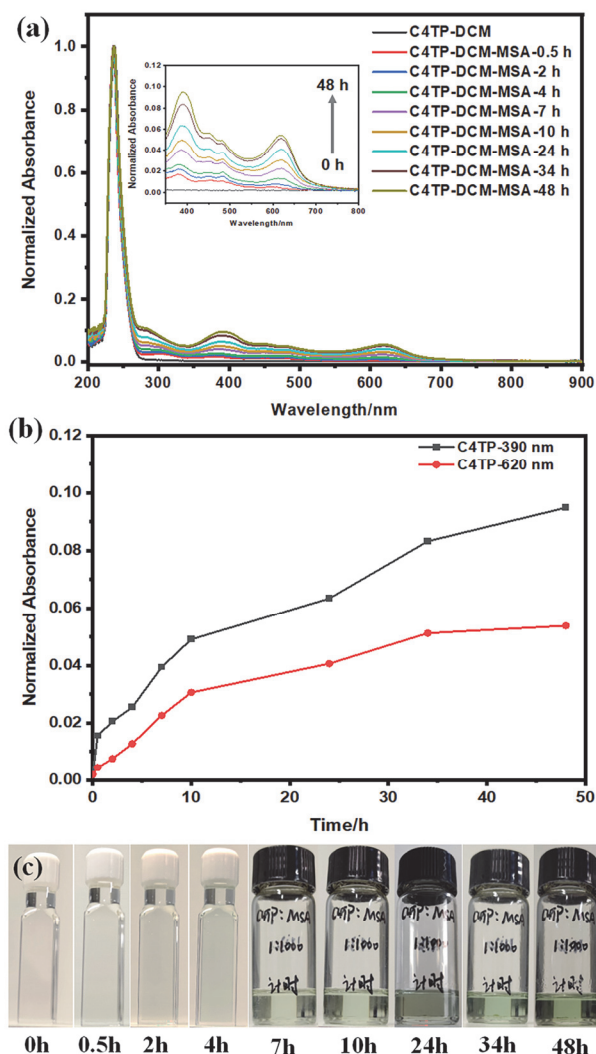


图5 (a)大环 C4TP 与 MSA(物质的量比为 1 : 1000, 不同时间)作用体系的紫外-可见吸收光谱, 大环 C4TP 浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶剂为二氯甲烷, (b) 390 nm 和 620 nm 处峰值强度随时间变化图, (c) 大环 C4TP 与 MSA(物质的量比为 1 : 1000, 不同时间)作用体系溶液的颜色

Figure 5 (a) The UV-Vis absorption spectra of the system where the macrocycle C4TP interacts with MSA (molar ratio as 1 : 1000, at different times), with a concentration of C4TP at $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and the solvent being dichloromethane; (b) The plot of peak intensities at 390 nm and 620 nm along with time; (c) The color of the solution in the system where the macrocycle C4TP interacts with MSA (molar ratio as 1 : 1000, at different times)

equiv. MSA (48 h 后溶液转为稳定绿色), C4TP-MSA 相互作用体系的氢谱信号变化(当大环 C4TP 浓度提高时, 加入低物质的量 MSA, 二者即可相互作用显示绿色). 从支持信息图 S5 结果可以看出, 随着反应体系中 MSA 浓度的逐渐增加, 大环 C4TP 中呔喃和四氢吡喃质子峰向低场方向不同程度位移, 四氢吡喃中远离 O 原子的质子峰向低场位移略大. 当 MSA 浓度增加到 7 equiv. 后, 大环 C4TP 上的质子的化学位移基本不再发生变化. 此过程中大环 C4TP 的峰形和积分面积未发生变化. 在

C4TP-MSA 体系中, MSA 甲基质子峰未发生位移, 而磺酸基质子峰发生明显位移, 加入 0.2 equiv. 时, 磺酸基质子峰在 δ 5.76, 随着 MSA 的持续加入, 该峰面积增大的同时, 化学位移逐渐向低场移动, 最后稳定在 δ 11.35 附近(见支持信息表 S2). 根据以上现象, 我们推测, 加入 MSA 后, 大环 **C4TP** 仍保持稳定骨架, 未发生开环现象. 大环内的呋喃氧原子形成类似冠醚的汇聚构象, 呋喃氧原子与酸中磺酸基质子发生电荷转移引起体系颜色变化.

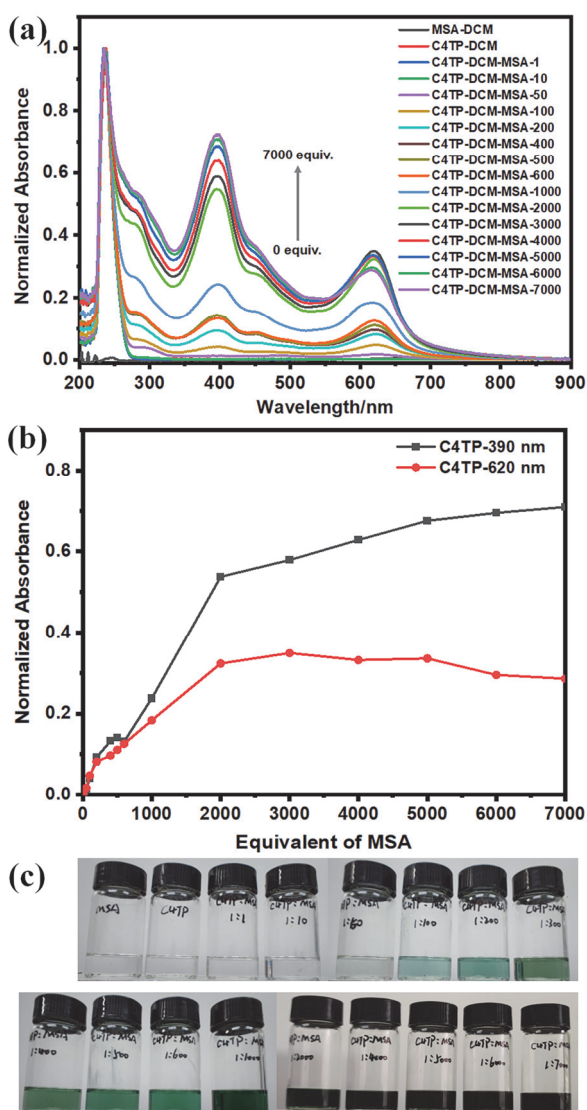


图 6 (a)大环 **C4TP** 与 MSA(不同物质的量比, 以大环 **C4TP** 为单位 1)作用体系的紫外-可见吸收光谱, 大环 **C4TP** 浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶剂为二氯甲烷, (b) 390 nm 和 620 nm 处峰值强度随增加酸物质的量的变化图, (c) 大环 **C4TP** 与 MSA(不同物质的量)作用体系的颜色

Figure 6 (a) The UV-Vis absorption spectra of the system where the macrocycle **C4TP** interacts with MSA (at different equivalents), with a concentration of **C4TP** at $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ with solvent of dichloromethane; (b) The plot of peak intensities at 390 nm and 620 nm along with increasing acid equivalents; (c) The color of the solution in the system where the macrocycle **C4TP** interacts with MSA (at different equivalents)

我们测试了不同浓度纯 MSA 的核磁氢谱, 随浓度升高, 其甲基质子峰无明显变化, 而磺酸基质子峰发生从低场到高场的移动(见支持信息图 S6 和表 S2), 但该化学位移与 **C4TP-MSA** 体系中 MSA 的磺酸基质子峰化学位移仍有差异. 我们已尝试多种溶剂体系和培养方式, 试图培养大环与酸的混晶, 均未成功, 相关尝试仍在努力进行中. 其相互作用显色机理也在进一步深入研究.

我们还对比了呋喃与不同物质的量 MSA 作用体系的核磁氢谱(见支持信息图 S7). 二者相互作用时, 呋喃质子峰和 MSA 甲基质子峰并无明显化学位移, MSA 的磺酸基质子峰发生从低场到高场的移动, 同时在 δ 3.0 和 11.0 附近出现新的杂峰, 与 **C4TP-MSA** 体系差异较大, 表明单个呋喃稳定性弱于四聚大环 **C4TP**.

3 结论

通过硫酸催化条件下, 呋喃和四氢吡喃酮的缩合反应, 成功合成了杯[4]呋喃大环 **C4TP** 和杯[6]呋喃大环 **C6TP**, 并利用核磁和质谱技术对这两个大环化合物进行了表征, 通过 X 射线单晶衍射技术确定了 **C4TP** 和 **C6TP** 的分子结构. 详细探究了大环 **C4TP** 和 **C6TP** 的紫外-可见吸收、电化学性质和热稳定性等物理化学性质. **C4TP** 和 **C6TP** 均显示出较窄的吸收范围, 以及优异的氧化稳定性和热稳定性. 紫外-可见光谱研究显示, **C4TP** 可与不同酸发生相互作用而表现出不同的颜色, 尤其是与 MSA 相互作用时, 表现为稳定绿色, 在 300~700 nm 产生广泛吸收. 我们进一步采用 UV-Vis 光谱滴定技术, 研究了大环 **C4TP** 中($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 二氯甲烷为溶剂)加入 MSA 后相互作用时间以及加入不同物质的量 MSA 对紫外-可见吸收光谱的影响. 研究表明, 大环分子 **C4TP** 与 MSA 相互作用 48 h 后, 体系基本稳定, 物质的量比为 1:2000 时, 相互作用可达到较高强度, 其间, 呋喃大环仍保持较稳定的结构框架. 其相互作用显色机理待进一步研究.

总体而言, 这项研究不仅合成了新型的杯呋喃大环化合物, 确定了其结构, 还深入研究了它们与酸分子的相互作用, 为理解大环分子的主客体相互作用和潜在应用提供了重要的研究模型.

4 实验部分

4.1 仪器与试剂

Bruker Ascend 400M 核磁共振波谱仪(Avance III HD 400 MHz); Agilent (Q-TOF 6520)高分辨质谱分析仪; Bruker AutoFlex MAX 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪; 紫外-可见吸收光谱仪(Lambda 750 S); 瞬态稳态荧光光谱仪(FLS1000); X 射线粉末衍射仪(Bruker D8 Advance); 晶体结构测定采用单晶 X 射线衍射仪(XtaLab Synergy). 实验中使用的试剂和药品均为市售

分析纯。

4.2 溶解度测试

室温下(22 °C), 取一定质量样品, 逐次加入不同体积不同种类溶剂, 并震荡 1 h, 静置 1 h, 直至样品完全溶解, 计算对应 100 g 溶剂样品溶解度。公式如下:

$$\text{溶解度 } S = \frac{m_{\text{溶质}}}{m_{\text{溶剂}}} \times 100 \text{ g}$$

4.3 杯呋喃大环 C4TP 和 C6TP 的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中加入呋喃(0.68 g, 10 mmol)和四氢吡喃酮(1 g, 10 mmol)的 1,4-二氧六环(30 mL)溶液, 冷却至 0 °C, 滴加 90.5%硫酸(2.5 mL), 之后缓慢升至室温并搅拌 12 h, 溶液由无色逐渐转为紫红色。反应完成后, 倒入水中(50 mL), 析出黄白色固体, 用水(20 mL)和甲醇(20 mL)洗涤。所得固体经硅胶柱层析(展开剂从纯二氯甲烷过渡到纯乙酸乙酯)进一步纯化, 得到两种白色固体产物 C4TP 和 C6TP, 产率分别为 20%和 3%。C4TP ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K) δ : 5.93 (s, 8H), 3.66 (t, J =28.5 Hz, 16H), 2.15 (t, J =28.5 Hz, 16H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K) δ : 156.38, 104.95, 64.22, 38.72, 33.37. ESI-HRMS calcd for C₃₆H₄₀O₈ 600.2723, found 600.2730. C6TP ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K) δ : 5.93 (s, 12H), 3.66 (t, J =28.5 Hz, 24H), 2.15 (t, J =28.5 Hz, 24H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K) δ : 156.38, 104.95, 64.22, 38.72, 33.37. MALDI-TOF-MS calcd for C₅₄H₆₀O₁₂Na⁺ 923.4, found [M+Na]⁺ 923.4.

4.4 X 射线粉末衍射(XRD)测试

室温下, 取少量晶体样品加载到 X 射线衍射仪的样品台上, 设置 X 射线波长、入射角范围、扫描速度等参数。启动 X 射线衍射仪, 测试样品 5°~40°范围的 XRD 图谱。

4.5 晶体结构的测试

取少量白色固体 C4TP 和 C6TP 溶解于正己烷和二氯甲烷($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{二氯甲烷}}=1:1$)的混合溶剂中, 3 d 后长出适合 X 射线单晶衍射测定的无色块状晶体。

选取大小适当的晶体, X 射线衍射数据在布鲁克 APEX-II CCD 衍射仪上采集, 采用经石墨单色器单色化的 MoK α 射线(0.071073 nm), 以 φ - ω 扫描方式收集单晶衍射数据。使用 Olex2 和 ShelXS 求解这些结构, 并使用 ShelXL-2014 优化包对这些结构进行优化。

4.6 紫外-可见吸收光谱测试

室温下, 以二氯甲烷为溶剂, 将大环 C4TP 配制成 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液, 分别移取 0.5 mL 于系列 5 mL 容量瓶中, 再分别加入系列酸溶液(即 HAc、HCl、HNO₃、TFA、H₂SO₄、HBr、MSA), 用二氯甲烷稀释至

刻度, 混匀、放置达体系吸光度稳定不变(48 h)后, 室温下在 200~900 nm 范围内记录各反应体系的紫外-可见吸收光谱(二氯甲烷作参比)。

室温下, 以二氯甲烷为溶剂, 将大环 C4TP 配制成 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液, 分别移取 0.5 mL 于系列 5 mL 容量瓶中, 再加入 0.5 mL 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MSA 的二氯甲烷溶液, 以二氯甲烷定容, 用二氯甲烷稀释至刻度, 混匀, 在 200~900 nm 范围内记录体系随时间的紫外-可见吸收光谱, 至体系吸光度稳定不变(二氯甲烷作参比)。

室温下, 以二氯甲烷为溶剂, 将大环 C4TP 配制成 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液, 分别移取 0.5 mL 于系列 5 mL 容量瓶中, 再分别加入浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、不同体积 MSA 的二氯甲烷溶液, 以二氯甲烷定容, 用二氯甲烷稀释至刻度, 混匀、放置达体系颜色稳定不变(48 h)后, 在 200~900 nm 范围内记录各反应体系的紫外-可见吸收光谱(二氯甲烷作参比)。

室温下, 以二氯甲烷为溶剂, 将呋喃配制成 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液, 分别移取 0.5 mL 于系列 5 mL 容量瓶中, 再分别加入浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、不同体积 MSA 的二氯甲烷溶液, 以二氯甲烷定容, 用二氯甲烷稀释至刻度, 混匀、放置达体系颜色稳定不变(48 h)后, 在 200~900 nm 范围内记录各反应体系的紫外-可见吸收光谱(二氯甲烷作参比)。

4.7 荧光光谱测试

室温下, 配制大环 C4TP 的二氯甲烷溶液($1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、取 5 mL 加入 1000 equiv. MSA 的二氯甲烷溶液, 混匀、放置达体系颜色稳定不变(48 h)后, 分别以 231 nm 波长激发, 扫描发射谱。

4.8 ¹H NMR 滴定测试

Bruker Ascend 400M 核磁共振波谱仪(Avance III HD 400 MHz), CDCl₃ 溶液中测试。在大环分子 C4TP (3 mg 样品溶于 0.5 mL CDCl₃, 样品浓度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中逐次加入不同物质的量 MSA, 混匀、放置达体系颜色稳定不变(48 h)后, 测试其大环分子与酸结合后活泼氢化学位移的变化。

在呋喃(5.0 μL 样品溶于 7 mL CDCl₃, 样品浓度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中逐次加入不同物质的量 MSA, 混匀、放置达体系颜色稳定不变(48 h)后, 测试其与酸结合后活泼氢化学位移的变化。

分别配置 1.0×10^{-2} , 5.0×10^{-2} , $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MSA 溶液(溶剂为 CDCl₃), 测试其活泼氢化学位移的变化。

References

- [1] Jiao, Y.; Zhang, X. *Acta Chim. Sinica* **2018**, 76, 659 (in Chinese). (焦阳, 张希, 化学学报, **2018**, 76, 659.)
- [2] Tashiro, S.; Shionoya, M. *Acc. Chem. Res.* **2020**, 53, 632.
- [3] Chen, W. B.; Chen, P.; Zhang, G.; Xing, G. L.; Feng, Y.; Yang, Y. W.;

- Chen, L. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 11684.
- [4] Chen, C. F.; Han, Y. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2093.
- [5] Liu, Z.; Dai, X.; Sun, Y.; Liu, Y. *Aggregate* **2020**, *1*, 31.
- [6] Jiang, H.; Liang, Q.; Guo, H.; Zhang, A.; Wang, X.; Tang, Z.; Bo, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 30262.
- [7] Inaba, Y.; Yang, J.; Kakibayashi, Y.; Yoneda, T.; Ide, Y.; Hijikata, Y.; Pirillo, J.; Saha, R.; Sessler, J. L.; Inokuma, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202301460.
- [8] Escobar, L.; Sun, Q. Q.; Ballester, P. *Acc. Chem. Res.* **2023**, *56*, 500.
- [9] Liu, Y.; Yuan, J.; Zou, Y.; Li, Y. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 257 (in Chinese). (刘晔, 袁俊, 邹应萍, 李永舫, 化学学报, **2017**, *75*, 257.)
- [10] Zhang, Z.; Jiang, X.; Li, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 945. (in Chinese). (张志豪, 姜芯, 李清寒, 有机化学, **2022**, *42*, 945.)
- [11] Jin, R.; Wang, L.; Song, Y.; Liu, X.; Wang, J.; Li, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2024**, *44*, 2742 (in Chinese). (靳瑞文, 王连杰, 宋跃, 刘小培, 王俊伟, 李中贤, 有机化学, **2024**, *44*, 2742.)
- [12] Maupillier, W.; Journot, G.; Stoeckli-Evans, H.; Neier, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 6023.
- [13] Zhu, D. S.; Sun, B.; Tong, L.; Wu, Y. T.; Cetin, M. M.; Li, H. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 8980.
- [14] Liu, Z. X.; Lin, W. J.; Liu, Y. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 3417.
- [15] Wang, F.; Bucher, C.; He, Q.; Jana, A.; Sessler, J. L. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 1646.
- [16] Yoneda, T.; Sano, T.; Pati, N. N.; Ide, Y.; Inokuma, Y. *Asian J. Org. Chem.* **2024**, *13*, e202400023.
- [17] Nayak, A.; Banerji, J. *J. Heterocycl. Chem.* **2014**, *51*, 1380.
- [18] Lee, G. A.; Shih, Y. F.; Lin, H. C.; Wang, W. C.; Chan, H. T.; Lee, H. Y.; Lee, C. Y. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 8518.
- [19] Wei, R.; Zhang, D.; Liu, B.; Liu, Y.; Li, W.; Jia, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 517 (in Chinese). (魏荣宝, 张大为, 刘博, 刘洋, 李文丽, 贾辰熙, 有机化学, **2009**, *29*, 517.)
- [20] Gao, G.; Liang, N.; Geng, H.; Jiang, W.; Fu, H.; Feng, J.; Hou, J.; Feng, X.; Wang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15914.
- [21] Poriol, C.; Rault-Berthelot, J. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1818.
- (Cheng, B.)