

文章编号:2095-6134(2015)04-0459-09

# 2,6-二苯乙炔基-4-异丁氧基吡啶寡聚物 与银离子的配位行为\*

李巧连<sup>1</sup>, 黄甫<sup>2</sup>, 尚洁<sup>2</sup>, 何裕建<sup>1,3†</sup>

(1 中国科学院大学化学与化学工程学院, 北京 100049; 2 北京师范大学化学学院, 北京 100875;

3 北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191)

(2014 年 12 月 24 日收稿; 2015 年 1 月 23 日收修改稿)

Li Q L, Huang F, Shang J, et al. Coordination behavior between 2,6-bis(phenylethynyl)-4-isobutoxy-pyridine oligomers and Ag(I) [J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2015, 32(4):459-467.

**摘要** 设计合成一系列含有 2,6-二苯乙炔基-4-异丁氧基吡啶结构单元的寡聚物分子, 包括单体化合物及其二聚体和三聚体分子, 并通过<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、HR-ESI-MS 对它们进行表征. 通过<sup>1</sup>H-NMR 滴定实验、Job's Plot 实验及 HR-ESI-MS 实验对寡聚物与银离子之间的配位行为进行研究, 发现 3 个寡聚物分子在银离子诱导下都可以形成三螺旋结构, 而且异丁氧基的引入可以显著增强寡聚物与银离子的配位能力.

**关键词** 折叠体; 螺旋; 银离子; 配位作用

**中图分类号:** O622 **文献标志码:** A **doi:** 10.7523/j.issn.2095-6134.2015.04.006

## Coordination behavior between 2,6-bis(phenylethynyl)-4-isobutoxy-pyridine oligomers and Ag(I)

LI Qiaolian<sup>1</sup>, HUANG Fu<sup>2</sup>, SHANG Jie<sup>2</sup>, HE Yujian<sup>1,3</sup>

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2 College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

3 State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, Peking University, Beijing 100191, China)

**Abstract** A series of 2,6-bis(phenylethynyl)-4-isobutoxy-pyridine oligomers, including monomer, dimer, and trimer, were prepared and characterized with <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopies and HR-ESI mass spectrometries, respectively. A combination of <sup>1</sup>H-NMR titration experiments, Job's Plot experiments, and HR-ESI mass spectrometries confirmed that the oligomers were able to form triple-stranded helical structures in the presence of silver ions in solution and indicated that the coordination ability of the oligomers were significantly enhanced due to isobutoxy group.

**Key words** foldamers; helicates; silver ions; coordination

\* 国家自然科学基金(21272263)和北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室开放基金(K20140204)资助

† 通信作者, E-mail: heyujian@ucas.ac.cn

折叠现象普遍存在于生物大分子中,是生物分子实现其生理功能,如识别、催化、遗传和复制等的重要结构基础之一。例如多肽链的主链借助链内羰基与酰胺基团之间的氢键形成有序的二级折叠结构( $\alpha$ -螺旋、 $\beta$ -折叠、 $\beta$ -转角等),二级结构进一步盘绕折叠,依靠氨基酸侧链之间的疏水相互作用、氢键、范德华力及静电作用等非共价键的维系固定所形成的特定空间结构成为蛋白质的三级结构,数条具有独立三级结构的多肽链通过非共价键相互连接最终形成复杂且具有特殊功能的四级结构。用人工合成的化合物来模拟生物大分子的折叠结构有利于研究生物大分子的各种复杂的生物功能,对探索生命的奥秘具有非常重要的意义。因此,折叠体(Foldamers)的研究已成为超分子研究的重要内容<sup>[1]</sup>。配位键由于具有多变的配位几何构型和较强的键强度,已经成为折叠体在自组装过程中最常用的一种作用力。近年来,人们发展了大量基于金属配位的折叠体<sup>[2-3]</sup>(Helicates),包括单螺旋、双螺旋、三螺旋、四螺旋及环状螺旋等,但是有关三螺旋的报道相对较少,而且已报道的三螺旋结构大多数都是由二齿、三齿甚至多齿的配体与配位数较高的金属离子配位形成,如镧系金属离子<sup>[4-6]</sup>、Co(II)<sup>[7]</sup>/ $\beta$ (III)<sup>[8]</sup>、Fe(II)<sup>[9-10]</sup>/ $\beta$ (III)<sup>[8]</sup>、Zn(II)<sup>[11]</sup>、Mn(II)<sup>[11]</sup>、Cu(II)<sup>[10,12]</sup>等。Piguet 课题组<sup>[13-15]</sup>研究发现含有苯并咪唑-吡啶结构单元的寡聚物可以与镧系金属离子 La(III)、Eu(III)、Lu(III) 等发生配位作用形成三螺旋结构;Zhu 等<sup>[16]</sup>合成了两个含有水杨醛脞和丙二酰胺基团的双三齿配体,它们都可以与镧系金属离子 Ce(III) 络合形成双核三螺旋结构;Zhang 等<sup>[8,17]</sup>报道了一系列  $\alpha$  位无取代、 $\beta$ 、 $\beta'$  位连接的双二吡咯亚甲基配体,它们与 Co(III)、Ga(III) 或 In(III) 配位后形成了双核三螺旋结构;Hannon 课题组<sup>[18]</sup>报道含有吡啶亚胺结构单元的配体分子在 Fe(II) 的诱导下形成了双核的筒状三螺旋结构。我们发现报道的由单齿配体参与形成的三螺旋结构<sup>[19-21]</sup>非常少,而且单齿三螺旋结构中所涉及的金属离子都是配位数较低金属离子,如 Cu(I)<sup>[19]</sup>、Ag(I)<sup>[20-21]</sup>。因此,选择 Ag(I) 对含有吡啶基团的寡聚物分子进行诱导更容易形成单齿的三螺旋结构。

在前期研究中,我们合成了一系列含有 2,6-二苯乙炔基吡啶结构单元的寡聚物,通过晶体

结构分析发现,寡聚物与 Ag(I) 在固体状态下可以形成罕见的单齿三螺旋结构,核磁滴定实验、等温量热滴定实验及高分辨率质谱实验证实寡聚物与 Ag(I) 在溶液也可以形成三螺旋结构。前期研究还发现寡聚物与 Ag(I) 之间的单齿配位模式导致它们在溶液中的配位是一个动态平衡过程,并且二者之间的配位能力随寡聚物中吡啶基团数量的增加而增大,单体和二聚体由于配位能力相对较弱,因此在配位过程中必须加入大量的 Ag(I) 后体系才可以达到饱和<sup>[22]</sup>。为了提高寡聚物与 Ag(I) 之间的配位能力,本文在原有工作的基础上对含有 2,6-二苯乙炔基吡啶结构单元的寡聚物分子进行结构修饰,在其吡啶基团的对位引入具有给电子能力的异丁氧基基团,并研究取代基对其配位作用的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂、仪器及合成方法

所有的合成原料和溶剂均为市售分析纯。柱色谱硅胶(200~300目),烟台化学工业研究所。无水 THF 在氮气保护下经钠/二苯甲酮回流变蓝后蒸出,无水二异丙基胺用氯化钙回流数小时后蒸出。

Bruker AVANCE-400(400 MHz), AVANCE-600(600 MHz); Bruker APEX IV FTMS 质谱仪。

配体 1—3 的合成路线如图 1 所示。

### 1.2 核磁实验

一维核磁氢谱滴定实验:分别称取一定量的配体样品(1, 0.47 mg; 2, 0.83 mg; 3, 1.19 mg)置于不同的核磁管,并加入 0.5 mL 氘代丙酮,制备浓度为 2 mmol/L 的配体溶液。称取 19.47 mg AgBF<sub>4</sub> 溶于 1 mL 氘代丙酮,配制浓度为 100 mmol/L 的银离子氘代丙酮溶液,用微量注射器取一定量的银离子溶液加入到配体样品中(1  $\mu$ L/0.1 eq),每次滴加完毕之后,摇匀核磁管内的溶液样品,室温下静止 10 min 后置于核磁仪中进行测试。

Job's Plot 实验:配制一系列含有银离子的配体 1 的氘代丙酮溶液,使配体 1 和银离子在溶液中的总浓度为 2 mmol/L,而且控制二者之间的浓度比例([1]/[Ag(I)])为 0:10、1:9、2:8、2.5:7.5、3.3:6.7、5:5、6.6:3.4、7.5:2.5、8:2、9:1 和 10:0。同

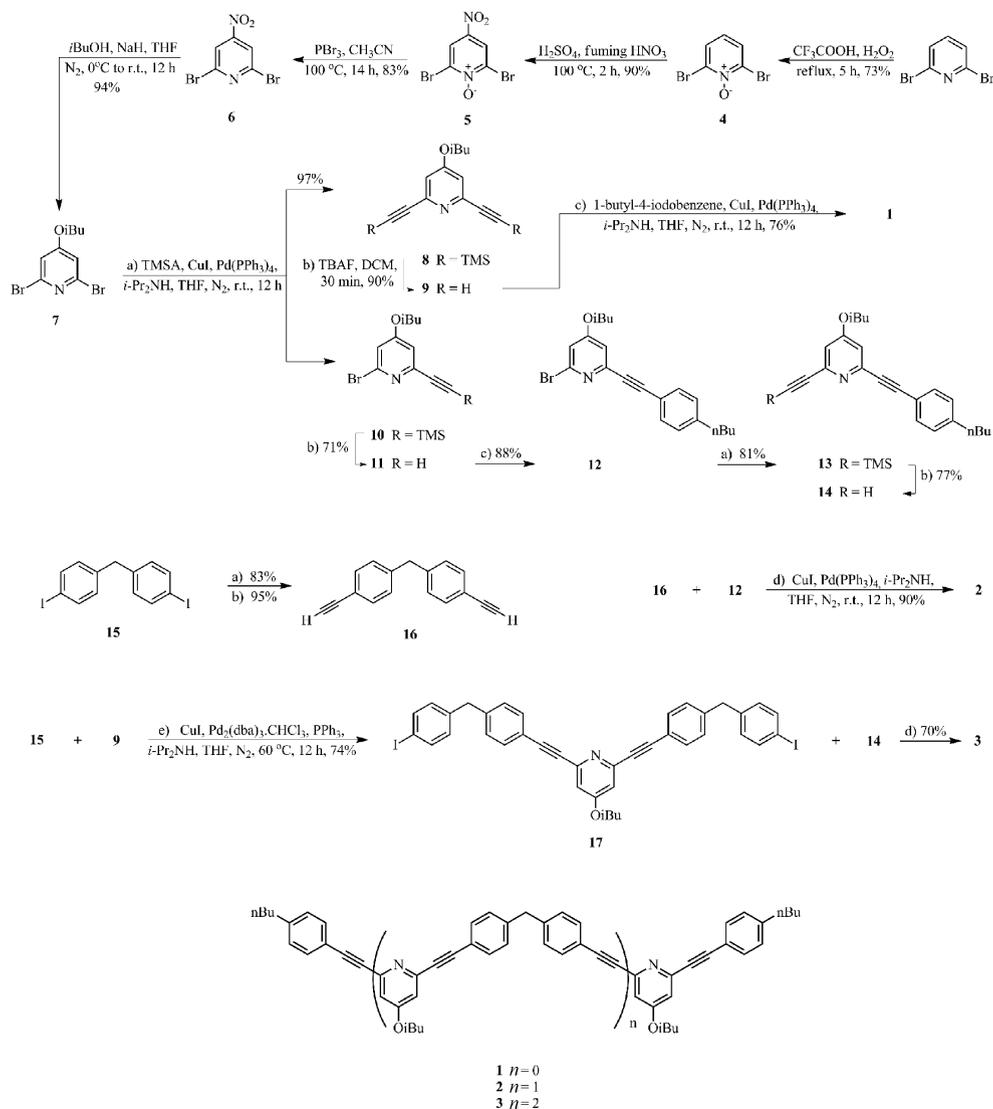


图1 配体1—3的合成路线

Fig. 1 Synthetic route to ligands 1-3

样方法配制含有银离子的配体2的氘代丙酮溶液,浓度比例( $[\mathbf{2}]/[\text{Ag}(\text{I})]$ )为0:10、1:9、2:8、2.5:7.5、4:6、5:5、6:4、7.5:2.5、8:2、9:1和10:0.测定出每一份溶液的 $^1\text{H}$  NMR谱图,跟踪信号峰在加入银离子后相对未添加银离子时的化学位移变化,将其和配体占总浓度比例的乘积对配体所占的比例作图得到Job's Plot曲线.

### 1.3 高分辨质谱实验(HR-ESI-MS)

将核磁滴定达到饱和的样品减压抽干后,再加入1 mL 丙酮充分溶解,进行高分辨率电喷雾质谱实验.

## 2 结果与讨论

### 2.1 配体1—3的合成

我们根据图1的合成路线对配体1—3进行了合成,其中化合物4—6<sup>[23]</sup>及化合物15和16<sup>[22]</sup>为已报道的化合物,其余化合物均为新合成的化合物.化合物7的合成是以2,6-二溴-4-硝基吡啶(化合物6)为原料参考文献进行合成<sup>[23]</sup>,其余化合物的合成均参考前期工作中的合成方法<sup>[22]</sup>.我们对新化合物进行了核磁氢谱、碳谱及高分辨质谱表征(表1).

1  $n=0$   
2  $n=1$   
3  $n=2$

表 1 化合物 1-17 的核磁及质谱表征

Table 1 NMR spectra and HR-ESI mass spectrometries of compounds 1-17

化合物	性状	$^1\text{H}$ NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$^{13}\text{C}$ NMR (101 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	HR-ESI MS
		$\delta$	$\delta$	$m/z$
1	白色固体	7.50 (d, $J=7.9$ Hz, 4H), 7.17 (d, $J=7.9$ Hz, 4H), 7.00 (s, 2H), 3.82 (d, $J=6.5$ Hz, 2H), 2.62 (t, $J=7.7$ Hz, 4H), 2.18~2.07 (m, 1H), 1.67~1.54 (m, 4H), 1.39~1.32 (m, 4H), 1.04 (d, $J=6.7$ Hz, 6H), 0.93 (t, $J=7.3$ Hz, 6H).	165.44, 145.06, 144.36, 132.16, 128.61, 119.46, 113.08, 89.44, 88.13, 74.69, 35.78, 33.44, 28.17, 22.44, 19.21, 14.04.	Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{NO}$ , [M + $\text{H}^+$ ] 464.29479, found 464.25951.
		7.53 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.50 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.17 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.16 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.00 (s, 4H), 4.01 (s, 2H), 3.82 (d, $J=6.5$ Hz, 4H), 2.62 (t, $J=7.7$ Hz, 4H), 2.15~2.09 (m, 2H), 1.64~1.56 (m, 4H), 1.40~1.32 (m, 4H), 1.04 (d, $J=6.6$ Hz, 12H), 0.93 (t, $J=7.3$ Hz, 6H).	165.48, 145.12, 144.93, 144.41, 141.70, 132.49, 132.19, 129.18, 128.64, 120.37, 119.46, 113.19, 89.52, 89.06, 88.56, 88.11, 74.74, 41.96, 35.81, 33.46, 28.20, 22.47, 19.23, 14.07.	Calcd for $\text{C}_{59}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_2$ , [M + $\text{H}^+$ ] 827.45711, found 827.45865.
3	黄色固体	7.53 (d, $J=7.6$ Hz, 8H), 7.50 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.17 (d, $J=7.7$ Hz, 12H), 7.00 (s, 6H), 4.01 (s, 4H), 3.82 (d, $J=6.6$ Hz, 6H), 2.62 (t, $J=7.5$ Hz, 4H), 2.18~2.06 (m, 3H), 1.66~1.55 (m, 4H), 1.38~1.30 (m, 4H), 1.04 (d, $J=6.7$ Hz, 18H), 0.93 (t, $J=7.4$ Hz, 6H).	165.47, 145.07, 144.91, 144.40, 141.71, 132.48, 132.17, 129.16, 128.62, 120.31, 119.42, 113.25, 113.17, 89.63, 89.17, 88.49, 88.05, 74.74, 41.95, 35.78, 33.44, 28.17, 22.44, 19.21, 14.04.	Calcd for $\text{C}_{85}\text{H}_{79}\text{N}_3\text{O}_3$ , [M + $\text{H}^+$ ] 1190.61942, found 1190.62207.
		7.53 (d, $J=7.6$ Hz, 8H), 7.50 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.17 (d, $J=7.7$ Hz, 12H), 7.00 (s, 6H), 4.01 (s, 4H), 3.82 (d, $J=6.6$ Hz, 6H), 2.62 (t, $J=7.5$ Hz, 4H), 2.18~2.06 (m, 3H), 1.66~1.55 (m, 4H), 1.38~1.30 (m, 4H), 1.04 (d, $J=6.7$ Hz, 18H), 0.93 (t, $J=7.4$ Hz, 6H).	165.47, 145.07, 144.91, 144.40, 141.71, 132.48, 132.17, 129.16, 128.62, 120.31, 119.42, 113.25, 113.17, 89.63, 89.17, 88.49, 88.05, 74.74, 41.95, 35.78, 33.44, 28.17, 22.44, 19.21, 14.04.	Calcd for $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NO}$ , [M + $\text{H}^+$ ] 307.92863, found 307.92851.
7	无色油状物	6.97 (s, 2H), 3.75 (d, $J=6.5$ Hz, 2H), 2.15~2.09 (m, 1H), 1.01 (d, $J=6.7$ Hz, 6H)	167.20, 141.02, 113.78, 75.27, 27.97, 19.00.	Calcd for $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NO}$ , [M + $\text{H}^+$ ] 307.92863, found 307.92851.
8	黄色油状物	6.93 (s, 2H), 3.76 (d, $J=6.5$ Hz, 2H), 2.16~2.03 (m, 1H), 1.01 (d, $J=6.7$ Hz, 6H), 0.24 (s, 18H).	165.29, 144.35, 113.73, 103.34, 94.65, 74.62, 28.07, 19.11, -0.25.	Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NOSi}_2$ , [M + $\text{Na}^+$ ] 366.16782, found 366.16815.
		6.98 (s, 2H), 3.77 (d, $J=6.5$ Hz, 2H), 3.09 (s, 2H), 2.13~2.07 (m, 1H), 1.02 (d, $J=6.7$ Hz, 6H).	165.14, 143.39, 113.89, 82.03, 77.08, 74.46, 27.74, 18.81.	Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$ , [M + $\text{H}^+$ ] 200.10754, found 200.10703.
11	黄色油状物	6.97 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 3.76 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.14 (s, 1H), 2.15~2.04 (m, 1H), 1.02 (d, $J=6.7$ Hz, 6H).	165.94, 142.58, 142.11, 113.98, 113.77, 81.23, 78.02, 74.71, 27.65, 18.73.	Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrNO}$ , [M + $\text{H}^+$ ] 254.01914, found 254.01847.
		7.48 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.17 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 6.99 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 3.78 (d, $J=6.5$ Hz, 2H), 2.62 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 2.14~2.06 (m, 1H), 1.66~1.58 (m, 2H), 1.38~1.32 (m, 2H), 1.03 (d, $J=6.7$ Hz, 6H), 0.93 (t, $J=7.3$ Hz, 3H).	166.22, 144.49, 144.38, 142.39, 132.02, 128.52, 118.95, 113.43, 113.34, 90.51, 87.13, 74.87, 35.64, 33.28, 27.97, 22.31, 19.00, 13.93.	Calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{BrNO}$ , [M + $\text{Na}^+$ ] 408.09397, found 408.09383.
13	淡黄色固体	7.48 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 6.98 (s, 1H), 6.94 (s, 1H), 3.79 (d, $J=6.5$ Hz, 2H), 2.62 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 2.16~2.04 (m, 1H), 1.66~1.56 (m, 4H), 1.41~1.30 (m, 4H), 1.03 (d, $J=6.7$ Hz, 6H), 0.93 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 0.26 (s, 9H).	165.35, 144.99, 144.41, 144.33, 132.10, 128.57, 119.37, 113.44, 113.33, 103.48, 94.59, 89.44, 88.01, 74.64, 35.74, 33.41, 28.11, 22.40, 19.14, 14.01, -0.21.	Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{NOSi}$ , [M + $\text{Na}^+$ ] 426.22298, found 426.22269.
		7.49 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.02 (s, 1H), 6.96 (s, 1H), 3.79 (d, $J=6.5$ Hz, 2H), 3.10 (s, 1H), 2.62 (t, $J=7.8$ Hz, 2H), 2.14~2.06 (m, 1H), 1.64~1.55 (m, 2H), 1.39~1.31 (m, 2H), 1.03 (d, $J=6.7$ Hz, 6H), 0.93 (t, $J=7.3$ Hz, 3H).	165.38, 145.09, 144.38, 143.57, 132.08, 128.56, 119.25, 113.57, 113.49, 89.55, 87.85, 82.53, 76.99, 74.66, 35.70, 33.37, 28.05, 22.37, 19.10, 13.98.	Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}$ , [M + $\text{Na}^+$ ] 354.18346, found 354.18325.
17	乳白色固体	7.62 (d, $J=8.2$ Hz, 4H), 7.51 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.14 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.00 (s, 2H), 6.93 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 3.93 (s, 4H), 3.81 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 2.17~2.06 (m, 1H), 1.04 (d, $J=6.7$ Hz, 6H).	165.42, 144.85, 141.70, 140.10, 137.70, 132.42, 131.14, 129.02, 120.23, 113.20, 91.69, 89.03, 88.47, 74.69, 41.42, 28.13, 19.20.	Calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{I}_2\text{NO}$ , [M + $\text{H}^+$ ] 784.05737, found 784.05792.
		7.62 (d, $J=8.2$ Hz, 4H), 7.51 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.14 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 7.00 (s, 2H), 6.93 (d, $J=8.1$ Hz, 4H), 3.93 (s, 4H), 3.81 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 2.17~2.06 (m, 1H), 1.04 (d, $J=6.7$ Hz, 6H).	165.42, 144.85, 141.70, 140.10, 137.70, 132.42, 131.14, 129.02, 120.23, 113.20, 91.69, 89.03, 88.47, 74.69, 41.42, 28.13, 19.20.	Calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{I}_2\text{NO}$ , [M + $\text{H}^+$ ] 784.05737, found 784.05792.

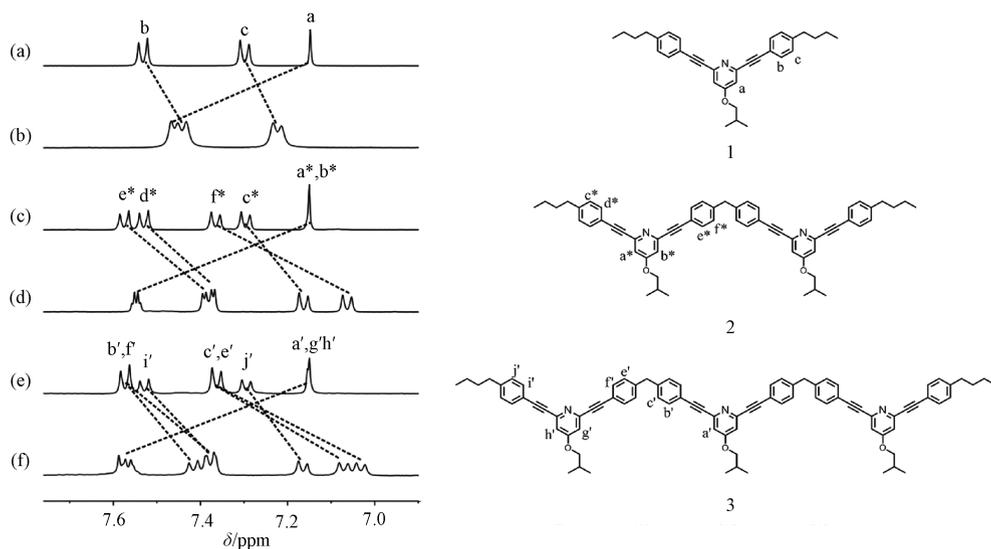
## 2.2 配体1—3与Ag(I)配位的核磁研究

我们分别对配体1、2、3进行银离子的<sup>1</sup>H-NMR滴定实验,将银离子溶液逐渐滴入配体溶液中,核磁谱图不再发生明显变化时说明体系达到饱和状态。

从图2(a)和2(b)可以看到,在没有银离子存在的情况下,单体1的谱图是一组比较尖锐的峰,说明在丙酮中,1并没有发生聚集而且是以无序的构象存在。当加入银离子后,配体各氢的化学位移都发生了变化,这意味着体系中的银离子与配体发生了配位,而且在核磁尺度上形成的银络合物并不稳定,银离子在配体与配合物之间快速的发生交换,最终体现出化学位移的漂移,而没有出现新的配合物峰<sup>[24]</sup>。对比游离配体与体系中银离子达到饱和时的化学位移,发现芳香区的氢变化最为明显,其中H<sub>a</sub>明显地向低场移动(δ<sub>a</sub> = 7.467 ppm, Δδ<sub>a</sub> = 0.32 ppm),这是由于银离子与吡啶基团的氮原子配位后,吡啶环上的电子云密度降低,因此在去屏蔽作用下其化学位移向低场

发生移动<sup>[25]</sup>。与之形成对比的是苯环的H<sub>b</sub>与H<sub>c</sub>,在加入银离子后其化学位移明显向高场移动(δ<sub>b</sub> = 7.452 ppm, Δδ<sub>b</sub> = -0.09 ppm; δ<sub>c</sub> = 7.233 ppm, Δδ<sub>c</sub> = -0.08 ppm),这是由于一个银离子与几条配体链发生配位后,相互靠近的配体链会对相邻配体链上的苯环造成屏蔽效应,因此造成其化学位移向高场发生移动<sup>[26]</sup>。

在游离的二聚体2中加入银离子后其化学位移也发生了明显的变化,这说明2与银离子也可以发生配位(图2(c)和2(d)),其中以芳香区各氢变化最为明显。吡啶环上的2个氢H<sub>a</sub><sup>\*</sup>、H<sub>b</sub><sup>\*</sup>由游离配体的一组单峰裂分为2组峰(δ<sub>a</sub><sup>\*</sup>/<sub>b</sub><sup>\*</sup> = 7.557/7.544 ppm, Δδ<sub>a</sub><sup>\*</sup>/<sub>b</sub><sup>\*</sup> = 0.41/0.39 ppm)。苯环的4个氢由于受到屏蔽作用影响,达到饱和状态时其化学位移均向高场发生移动(δ<sub>c</sub><sup>\*</sup> = 7.173 ppm, Δδ<sub>c</sub><sup>\*</sup> = -0.13 ppm; δ<sub>d</sub><sup>\*</sup> = 7.387 ppm, Δδ<sub>d</sub><sup>\*</sup> = -0.15 ppm; δ<sub>e</sub><sup>\*</sup> = 7.395 ppm, Δδ<sub>e</sub><sup>\*</sup> = -0.19 ppm; δ<sub>f</sub><sup>\*</sup> = 7.073, Δδ<sub>f</sub><sup>\*</sup> = -0.30 ppm)。



(a) 1, (b) 1/Ag(I) = 1:0.9, (c) 2, (d) 2/Ag(I) = 1:0.7, (e) 3, (f) 3/Ag(I) = 1:1, [1] = [2] = [3] = 2 mmol/L, acetone-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz, 298 K.

图2 配体1、2、3及其银配合物的部分核磁氢谱

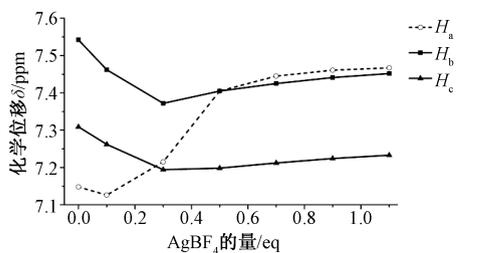
Fig. 2 Some of <sup>1</sup>H NMR spectra of 1, 2, and 3 and the corresponding Ag(I) complexes

三聚体3在加入银离子前后其氢谱的化学位移也有很大变化。在游离配体中,H<sub>a</sub><sup>'</sup>、H<sub>g</sub><sup>'</sup>和H<sub>h</sub><sup>'</sup>呈现一组单峰,当形成配合物之后,受到去屏蔽作用影响,它们均不同程度地向低场发生移动,且裂分为3组单峰(δ<sub>a</sub><sup>'</sup>/<sub>g</sub><sup>'</sup>/<sub>h</sub><sup>'</sup> = 7.59/7.57/7.56 ppm, Δδ<sub>a</sub><sup>'</sup>/<sub>g</sub><sup>'</sup>/<sub>h</sub><sup>'</sup> = 0.44/0.42/0.41 ppm)。苯环氢由于受

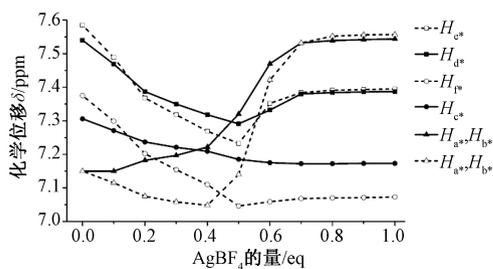
到相邻苯环的屏蔽作用,均向高场移动(δ<sub>b</sub><sup>'</sup>/<sub>f</sub><sup>'</sup> = 7.43/7.39 ppm, Δδ<sub>b</sub><sup>'</sup>/<sub>f</sub><sup>'</sup> = -0.15/-0.19 ppm; δ<sub>c</sub><sup>'</sup>/<sub>e</sub><sup>'</sup> = 7.08/7.04 ppm, Δδ<sub>c</sub><sup>'</sup>/<sub>e</sub><sup>'</sup> = -0.29/-0.33 ppm; δ<sub>i</sub><sup>'</sup> = 7.39 ppm, Δδ<sub>i</sub><sup>'</sup> = -0.15 ppm; δ<sub>j</sub><sup>'</sup> = 7.17 ppm, Δδ<sub>j</sub><sup>'</sup> = -0.13 ppm),且H<sub>b</sub><sup>'</sup>与H<sub>f</sub><sup>'</sup>在游离配体中呈现为1组双重峰,在形成配合物之后裂分为2

组双重峰,同样的现象也出现在  $H'_c$  与  $H''_c$  (图 2(e) 和 2(f)).

我们绘制了滴定过程中配体芳香区各氢的化学位移随着银离子量的变化趋势. 从图 3(a) 和 3(b) 可以发现当在溶液中分别加入 0.9 eq 和 0.7 eq 银离子后, 单体 **1** 和二聚体 **2** 与银离子之间的配位就达到饱和, 这远比相应的不含异丁氧基侧链的配体达到饱和状态时所需银离子量少<sup>[22]</sup>, 这说明在引入异丁氧基侧链后配体的配位能力得到显著增强. 我们推测这是由于给电子的异丁氧基侧链引入吡啶环后, 吡啶环上电子密度增强, 使得配体的配位能力也随之增强. 三聚体 **3** 在滴定过程中的变化非常复杂, 无法看出其滴定过程中化学位移的变化趋势, 但是当在体系中加入约 1 eq 银离子时配位就达到饱和, 和不含异丁氧基的配体相同, 这说明配体与银离子的配位比例为 1:1, 三聚体 **3** 与银离子配位后形成的是三螺旋结构.



(a) 单体 **1** ( $[1] = 2 \text{ mmol/L}$ , acetone- $d_6$ , 600 MHz)



(b) 二聚体 **2** ( $[2] = 2 \text{ mmol/L}$ , acetone- $d_6$ , 600 MHz)

图 3 配体芳香区各氢的化学位移随银离子量的变化

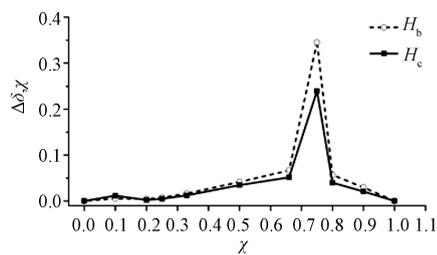
Fig. 3 Changes in chemical shift of the aromatic hydrogens with the amount of silver ions

配体与银离子的配位是一个络合与解络合并存的动态平衡过程<sup>[22]</sup>, 对比单体、二聚体及三聚体与银离子的配位过程发现, 随着配体中吡啶基团的增多, 配体的配位能力明显增强, 三聚体不需要加入太多的银离子就可以达到饱和, 而单体和二聚体由于配位能力相对较弱, 因此需要加入大量的银离子使得平衡向络合的方向移动, 直到体系达到饱和. 因此, 需要对单体 **1** 和二聚体 **2** 与银

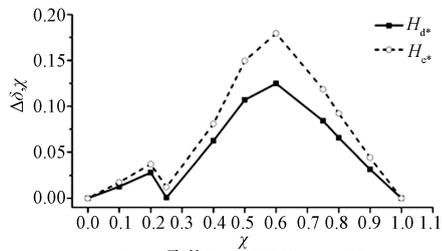
离子的配位比例进行进一步研究.

我们通过核磁的方法进行了 Job's Plot 实验, 跟踪单体 **1** 苯环上的  $H_b$ 、 $H_c$  的化学位移变化并绘制了相应的 Job's Plot, 结果发现溶液中配体与银离子的配位比例为  $1/\text{Ag(I)} = 3:1$  (图 4(a)), 与不含异丁氧基侧链的单体相同, 这说明在配体中引入侧链之后, 配体与银离子的配位比例并未受到影响.

同样的方法, 我们跟踪二聚体 **2** 的  $H_d^*$  和  $H_c^*$  的化学位移变化, 绘制了相应的 Job's Plot, 结果发现二聚体 **2** 与银离子在溶液中的配位比例为  $2/\text{Ag(I)} = 3:2$  (图 4(b)), 与不含异丁氧基侧链的二聚体相同, 这说明含异丁氧基基团的二聚体 **2** 与银离子也可以通过配位键的诱导形成三螺旋结构.



(a) 单体 **1** ( $\chi = [1]/[1 + \text{Ag(I)}]$ )



(b) 二聚体 **2** ( $\chi = [2]/[2 + \text{Ag(I)}]$ )

图 4 根据配体化学位移变化绘制的 Job's plot

Fig. 4 The Job's plot for the chemical shift changes of the ligands

## 2.3 配体 **1—3** 与 $\text{Ag(I)}$ 配位的质谱研究

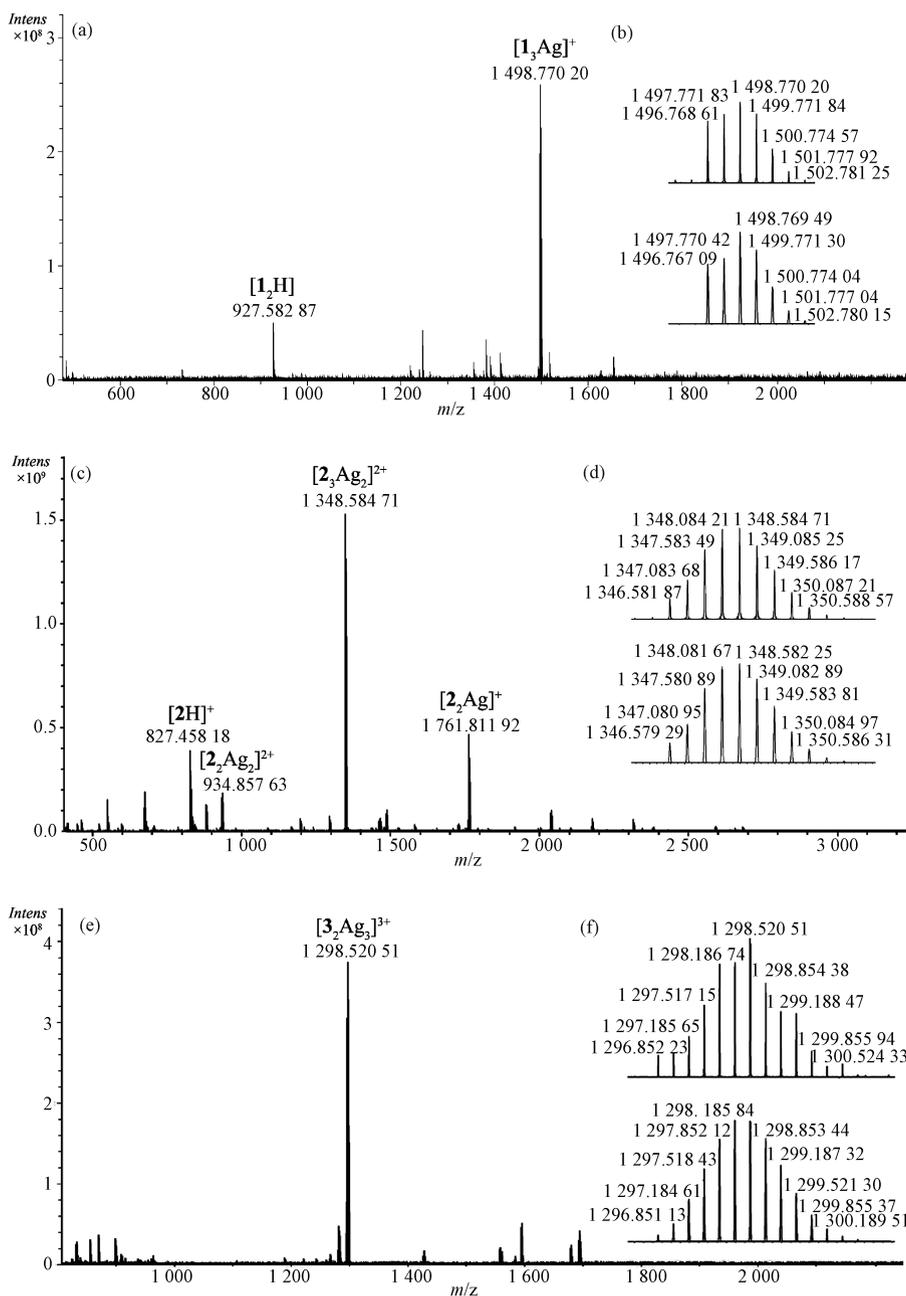
我们在前期的质谱实验中发现, 在溶液中不含异丁氧基的寡聚物与  $\text{Ag(I)}$  之间的配位是一个动态平衡过程, 存在多种配位结构, 但在滴定达到稳定状态时, 溶液中以三配位的三螺旋结构为主<sup>[22]</sup>. 因此, 我们对配位达到饱和的配体 **1—3** 也进行了高分辨率电喷雾质谱实验.

对单体 **1** 的结果分析发现, 在此溶液体系中也存在着两种主要的分子离子峰:  $m/z = 927.58$ ,  $1498.77$ , 分别对应复合物  $[1_2\text{H}]^+$  及  $[1_3\text{Ag}]^+$ , 2 种复合物并存的现象说明在溶液中单体 **1** 与银离子之间的配位确实是一个动态平衡过程, 类似的

情况在之前的文献中也有报道<sup>[24]</sup>. 2种复合物中  $m/z = 1\ 498.77$  对应的峰丰度最强,这意味着在溶液中配体与银离子之间是以三配位的配位模式为主<sup>[27]</sup>(图5(a)).

在二聚体 **2** 的溶液加入 0.7 eq 银离子后,质谱发现溶液中也存在多种复合物的峰,分别为

$[2H]^+$ 、 $[2_2Ag_2]^{2+}$ 、 $[2_2Ag]^+$ 、 $[2_3Ag_2]^{2+}$ ,这与不含异丁氧基的二聚体配位情况类似<sup>[22]</sup>,而其中分子离子峰  $m/z = 1\ 348.58$  对应的  $[2_3Ag_2]^{2+}$  丰度最强(图5(c)),说明二聚体 **2** 与 Ag(I) 配位后形成的主要是三螺旋结构.



(a)  $1/Ag(I) = 1/0.9$ ; (b)  $[1_3Ag]^+$  的放大图(上)和计算图(下); (c)  $2/Ag(I) = 1/0.7$ ; (d)  $[2_3Ag_2]^{2+}$  的放大图(上)和计算图(下); (e)  $3/Ag(I) = 1/1$ ; (f)  $[3_3Ag_3]^{3+}$  的放大图(上)和计算图(下).

图5 配体银配合物的高分辨率电喷雾质谱图(正电模式)

Fig. 5 Positive HR-ESI mass spectrometries of the silver complex of ligands

三聚体 **3** 与银离子配位能力比单体及二聚体的更强,其高分辨质谱分析结果中并没有发现其他种类的复合物,溶液中只有  $3/\text{Ag}(\text{I}) = 3:3$  所对应的分子离子峰  $m/z = 1\ 298.52$  (图 5(e)),证实了溶液中三螺旋结构的存在。

### 3 结论

本文合成了含有 2,6-二苯乙炔基-4-异丁氧基吡啶结构单元的单体化合物及其二聚体和三聚体分子,通过核磁及质谱实验发现,寡聚物可以与银离子发生配位作用形成三螺旋结构,随着寡聚物中吡啶基团的增多其配位能力逐渐增强,而且异丁氧基基团的引入并未对其配位比例产生影响,但其配位能力得到了明显增强.此项工作对于提高螺旋折叠体的自组装能力,发展基于金属配位的折叠体具有重要的理论指导意义,为进一步研究超分子折叠体对复杂生物功能的模拟奠定了基础。

### 参考文献

- [ 1 ] Hecht S, Huc I. Foldamers: structure, properties, and applications [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- [ 2 ] Pigué C, Bernardinelli G, Hopfgartner G. Helicates as versatile supramolecular complexes [J]. Chemical Reviews, 1997, 97(6): 2 005-2 062.
- [ 3 ] Albrecht M. “Let’s twist again”-double-stranded, triple-stranded, and circular helicates [J]. Chemical Reviews, 2001, 101(11): 3 457-3 497.
- [ 4 ] Elhabiri M, Scopelliti R, Bühlzli J G, et al. Lanthanide helicates self-assembled in water: a new class of highly stable and luminescent dimetallic carboxylates [J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(46): 10 747-10 762.
- [ 5 ] Stomeo F, Lincheneau C, Leonard J P, et al. Metal-directed synthesis of enantiomerically pure dimetallic lanthanide luminescent triple-stranded helicates [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(28): 9 636-9 637.
- [ 6 ] Zeckert K, Hamacek J, Rivera J, et al. A simple thermodynamic model for rationalizing the formation of self-assembled multimetallic edifices: application to triple-stranded helicates [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(37): 11 589-11 601.
- [ 7 ] Williams A F, Pigué C, Bernardinelli G. A self-assembling triple-helical  $\text{CO}_2^{\text{II}}$  complex synthesis and structure [J]. Angewandte Chemie International Edition, 1991, 30(11): 1 490-1 492.
- [ 8 ] Zhang Z, Dolphin D. A triple-stranded helicate and mesocate from the same metal and ligand [J]. Chemical Communications, 2009, (45): 6 931-6 933.
- [ 9 ] Hawes C S, Fitchett C M, Kruger P E. Synthesis of an Fe (II) dinuclear triple helicate from a novel-bis-(N-pyrazolyl) pyridine ligand,  $[\text{Fe}_2\text{L}_3]^{4+}$ : solution and solid-state studies [J]. Supramolecular Chemistry, 2012, 24(8): 553-562.
- [ 10 ] Cui F, Li S, Jia C, et al. Anion-dependent formation of helicates versus mesocates of triple-stranded  $\text{M}_2\text{L}_3$  ( $\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ ) complexes [J]. Inorganic Chemistry, 2012, 51(1): 179-187.
- [ 11 ] Morita Y, Yakiyama Y, Nakazawa S, et al. Triple-Stranded metallo-helicates addressable as Lloyd’s electron spin qubits [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(20): 6 944-6 946.
- [ 12 ] Matthews C J, Onions S T, Morata G, et al. A self-assembled tetracopper triple-stranded helicate: towards the controlled synthesis of finite one-dimensional magnetic chains [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(27): 3 166-3 169.
- [ 13 ] Terazzi E, Guéneé L, Varin J, et al. Silver baits for the “miraculous draught” of amphiphilic lanthanide helicates [J]. Chemistry-A European Journal, 2011, 17(1): 184-195.
- [ 14 ] Zeckert K, Hamacek J, Senegas J, et al. Predictions, synthetic strategy, and isolation of a linear tetrametallic triple-stranded lanthanide helicate [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(48): 7 954-7 958.
- [ 15 ] Riis-Johannessen T, Bernardinelli G, Filinchuk Y, et al. Self-assembly of the first discrete 3d-4f-4f triple-stranded helicate [J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48(12): 5 512-5 525.
- [ 16 ] Zhu X, He C, Dong D, et al. Cerium-based triple-stranded helicates as luminescent chemosensors for the selective sensing of magnesium ions [J]. Dalton Transactions, 2010, 39(42): 10 051-10 055.
- [ 17 ] Zhang Z, Dolphin D. Synthesis of triple-stranded complexes using bis (dipyromethene) ligands [J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(24): 11 550-11 555.
- [ 18 ] Meistermann I, Moreno V, Prieto M J, et al. Intramolecular DNA coiling mediated by metallosupramolecular cylinders: differential binding of P and M helical enantiomers [J]. Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America, 2002, 99(8): 5 069-5 074.
- [ 19 ] Potts K T, Horwitz C P, Fessak A, et al. Coordination of ethynylpyridine ligands with  $\text{Cu}(\text{I})$ : X-ray structure of a novel, triple-helical, tricuprous complex [J]. Journal of the American Chemical Society, 1993, 115(22): 10 444-10 445.
- [ 20 ] O’Keefe B J, Steel P J. Self-assembly and X-ray structure of a triple helicate with two trigonal silver (I) termini [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2000, 3(9):

- 473-475.
- [21] Tang X L, Dou W, Zhou J A, et al. Metallomacrocyclic or coordination polymer: spacer-directed self-assembly of transition-metal complexes based on flexible bis (benzotriazole) ligands [J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(8): 2 890-2 898.
- [22] Li Q, Huang F, Fan Y, et al. Ag(I)-directed triple-stranded helicates with *meta-ethynylpyridine* ligands [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, (20): 3 235-3 244.
- [23] Abe H, Kurokawa H, Chida Y, et al. Preparation of ethynylpyridine macrocycles by oxidative coupling of an ethynylpyridine trimer with terminal acetylenes [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2011, 76(1): 309-311.
- [24] Su C Y, Cai Y P, Chen C L, et al. Ligand-directed molecular architectures: self-assembly of two-dimensional rectangular metallacycles and three-dimensional trigonal or tetragonal prisms [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(28): 8 595-8 613.
- [25] Bosch E, Barnes C L, Brennan N L, et al. Cation-induced  $\pi$ -stacking [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2008, 73(10): 3 931-3 934.
- [26] Furusho Y, Miwa K, Asai R, et al. Synthesis and helical structure of spiroborate-based double-stranded helicate with oligophenol strands bearing bipyridine units [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(50): 13 954-13 957.
- [27] Bunzen J, Bruhn T, Bringmann G, et al. Synthesis and helicate formation of a new family of BINOL-based bis (bipyridine) ligands [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(10): 3 621-3 630.