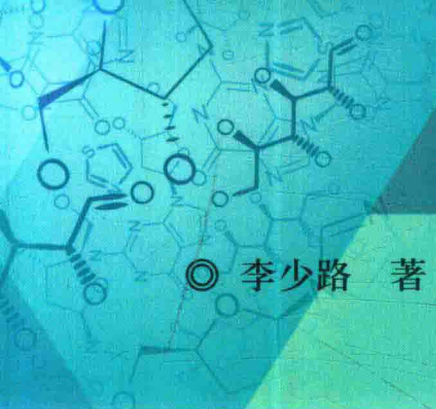
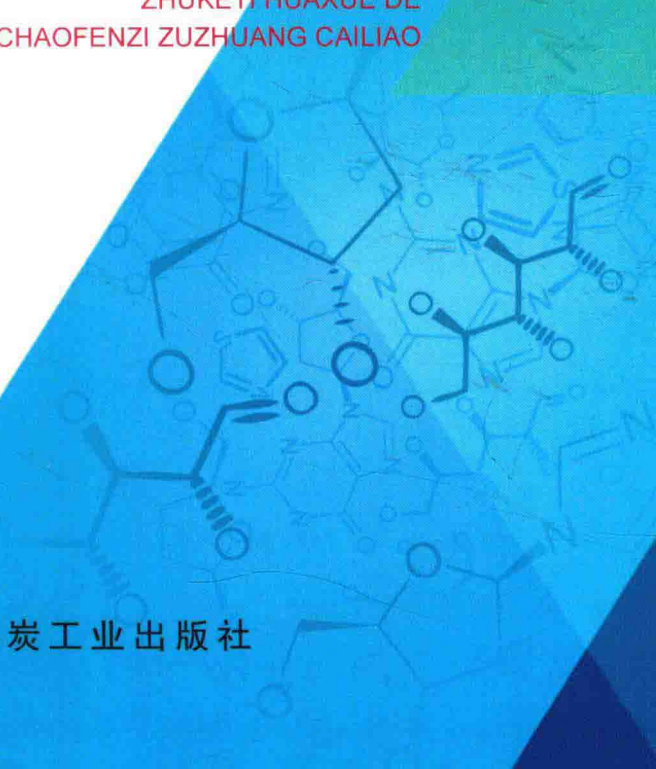




© 李少路 著

基于四重氢键和 主客体化学的 超分子组装材料

JIYU SICHONGQINGJIAN HE
ZHUKETI HUAXUE DE
CHAOFENZI ZUZHUANG CAILIAO



 煤炭工业出版社

基于四重氢键和主客体化学的 超分子组装材料

李少路 著

煤炭工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

基于四重氢键和主客体化学的超分子组装材料 / 李少路著.

--北京: 煤炭工业出版社, 2018

ISBN 978-7-5020-6692-5

I. ①基… II. ①李… III. ①生物材料 IV. ①R318.08

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 121822 号

基于四重氢键和主客体化学的超分子组装材料

著 者 李少路
责任编辑 杨晓艳
责任校对 孔青青
封面设计 于春颖

出版发行 煤炭工业出版社 (北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)
电 话 010-84657898 (总编室) 010-84657880 (读者服务部)
网 址 www.cciph.com.cn
印 刷 北京建宏印刷有限公司
经 销 全国新华书店

开 本 710mm×1000mm¹/₁₆ 印张 10¹/₂ 字数 186 千字
版 次 2018 年 8 月第 1 版 2018 年 8 月第 1 次印刷
社内编号 20180698 定价 48.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,本社负责调换,电话:010-84657880

内 容 提 要

本书围绕四重氢键酰脲嘧啶酮 (UPy) 这一氢键基元及主客体化学作用单元, 研究介绍了一系列新型复杂超分子体系, 包括给受体动态 [2] 索烃的超分子自组装、超分子聚合环-链平衡机理、氢键和主客体识别作用正交自组装的主链线性超分子聚合物及网状聚准轮烷, 并对其机理和功能进行了深入的分析、探究。

本书可供从事超分子化学、自组装研究的科研人员及相关专业的大学生、研究生、教师阅读, 也可供相关专业的研究人员参考。

前 言

超分子是单元通过分子间非共价键键合作用而聚集组装在一起的聚集体,超分子化学是21世纪化学学科最重要的发展方向之一。2016年诺贝尔化学奖授予了让-皮埃尔·索瓦日、弗雷泽·斯托达特、伯纳德·费林加三位超分子化学家,以表彰他们在分子机器设计与合成领域的贡献。科学家利用小分子通过非共价键作用构筑复杂的、功能特异的分子聚集体,从而可得到不同于传统分子构成材料的性质。这类材料具有动态响应性的特质,在很多方面具有潜在的应用价值,所以近年来获得了越来越多的关注。对于逐步增长的聚合过程不管是共价聚合还是超分子聚合,环-链平衡聚合机理都非常重要,深入地研究、理解这一机理的影响参数,对构建实用的聚合物材料具有指导意义。多级正交自组装是一种高效且强有力的自组装策略,利用这一方法可以高效地制备结构复杂、功能独特的超分子材料。

由于氢键的高度方向性和可逆性,其在超分子自组装中扮演重要角色。本书主要介绍了利用四重氢键脲基嘞啶酮(UPy)构建一系列新型复杂超分子体系,并对其机理和功能化进行了分析、研究,内容涉及从小分子(动态索烃)到大分子(超分子聚合物),给未来的分子器件和智能材料研究提供了有益的尝试和铺垫。

本书在编写过程中得到了王乐勇、肖唐鑫、胡云霞、龚耿浩、高宗耀等专家、教授的鼎力相助,在此深表谢意。特别感谢天津工业大学分离膜与膜过程国家重点实验室胡云霞研究员的大力支持。

本书在撰写过程中，参考了国内外出版的一些教材和科技文献，还引用了其中某些数据和图表，在此向有关作者表示衷心感谢。

由于水平有限，错误与不当之处在所难免，恳切希望读者批评指正。

李少路

2018年6月

目 录

1	超分子自组装简介	1
1.1	超分子化学	1
1.2	基于氢键的超分子自组装	2
1.3	超分子动态索烃	6
1.4	超分子聚合物及其聚合机理	11
2	正交自组装超分子聚合物	30
2.1	正交自组装	30
2.2	金属配位作用	31
2.3	超分子聚合物包含氢键 (没有金属-配位作用)	40
2.4	其他组合	46
3	四重氢键键锁的给受体动态 [2] 索烃的超分子自组装	52
3.1	动态索烃构建	52
3.2	动态 [2] 索烃性质研究	56
3.3	具体实验方法	70
4	光致发光分子二噻吩乙烯桥联的双脲基嘧啶酮衍生物	77
4.1	基于脲基嘧啶酮的环状多聚体	77
4.2	二噻吩乙烯桥联的双酰脲嘧啶酮衍生物设计	82
4.3	二噻吩乙烯桥联的双酰脲嘧啶酮衍生物的合成与性质	84
4.4	具体实验方法	93
5	四重氢键和冠醚-联吡啶盐识别正交自组装的主链线性超分子聚合物	102
5.1	正交自组装设计	102

5.2	正交自组装超分子聚合物分析研究	104
5.3	具体实验	114
6	基于氢键超分子聚合物骨架的网状聚(准)轮烷	117
6.1	聚(准)轮烷的特点	117
6.2	氢键聚合物骨架的网状聚(准)轮烷构建与性质	120
6.3	具体实验部分	127
7	四重氢键超分子聚合物可控环-链平衡聚合机理研究	133
7.1	超分子环链平衡调控	133
7.2	四重氢键超分子聚合物的合成及其性质研究	136
7.3	具体实验方法	147
	参考文献	150

1 超分子自组装简介

1.1 超分子化学

化学是关于物质及其变化的科学，生命是其最高的表现形式。随着化学的发展，其研究范围已经从分子层次拓展到分子以上层次，此分子以上层次是指超分子化学。因此，现代的化学科学包含了分子化学和超分子化学。它们的区别是，分子化学基于原子间的共价键，而超分子化学基于分子间的相互作用，即两个或两个以上的构造模块靠分子间可逆的非共价键缔合。为了便于理解，可以形象地把原子、分子和超分子之间的关系比喻为字母、单词和句子的关系。所以，超分子具有继基本粒子、原子核、原子和分子之后上一个层次物质的复杂性。总之，超分子化学可定义为“超越分子范畴”的化学，它是研究两种或多种化学物种通过非共价键相互作用（或称为次级键），如氢键、亲疏水作用、静电力、范德华力、金属-配位作用，以及 π - π 堆积作用等，缔合成为具有特定结构和功能的超分子体系的科学。

超分子化学具有实质性的发展始于 20 世纪 60 年代。1967 年，美国杜邦公司的 Pederson 首次意外地合成了冠醚化合物，并深入研究了其对碱金属的选择性络合，从此开启了超分子化学研究之热。随后，美国科学家 Cram 基于在大环配体与金属或有机分子络合化学方面的研究，提出了以配体（受体）为主体，以络合物（底物）为客体的主客体化学。1978 年，法国科学家 Lehn 模拟了蛋白质螺旋结构自组装体，在一定程度上超越了大环与主客体化学的研究范畴，进一步提出了超分子化学的概念。由于以上 3 人在这一领域的贡献而共同获得了 1987 年的诺贝尔化学奖。自此，超分子化学开始蓬勃发展，如今已成为一门高度交叉的学科，涵盖了化学、物理和生物学特征，进而渗透到材料科学、生命科学的各个研究领域。

自组装是超分子化学一个主要的核心部分。多个超分子构筑基元通过自发聚集或缔合而形成高度有序的分子聚集体的过程，称为超分子自组装。它是在识别的基础上，使有限数目的部件发生可逆的自发缔合。2005 年，《Science》杂志为纪念创刊 125 周年提出了 21 世纪亟待解决的 25 个重大课题，其中一个

就是：“我们到底能推动化学自组装走多远？”自组装的意义不言而喻，如活细胞就是一种自组装体系，理解生命就要求了解自组装，且细胞结构提供了无数功能自组装体系的例子激发了非生命体系自组装结构设计。自组装过程具有可逆性和相对弱的分子间作用力，使得通过自组装可以筛选出在热力学上最稳定的结构。通过对自组装的研究能够了解分子功能体之间的作用模式，然后利用“bottom-up”的方法为设计更具新颖性和功能性的分子组装体和分子器件提供有用信息。

1.2 基于氢键的超分子自组装

1.2.1 氢键

氢键是非共价键作用的一种，是一种永久偶极之间的作用力。它发生在已经以共价键与其他原子（D）键合的氢原子（H）与另一个原子（A）之间（D-H $\cdots$ A），通常发生氢键作用的氢原子两边的原子（D、A）都是电负性较强的原子。简言之，氢键就是质子给体和质子受体之间引力的相互作用。常见给体：O-H、N-H、C-H、S-H、P-H、F-H、Cl-H、Br-H、I-H等；常见受体：N、O、P、S、F、Cl、Br、I、烯、炔烃、芳香 π 电子云、过渡金属等富电子基团。氢键具有饱和性和方向性，是构筑超分子体系的一种较强的非共价相互作用，中性物种之间氢键键能为5~60 kJ/mol；如果有离子物种参加，键能可远大于此。此外，氢键的形成是可逆的，其强度与化学环境有关，尤其对溶剂和温度具有依赖性，所以通过改变外部环境可以定向改变超分子组装体的物理性质。

1.2.2 基于脲基嘧啶酮（UPy）的四重氢键

虽然氢键的重要性不言自明，但是单个氢键的作用力是有限的。为了使两个作用模块有更大的络合作用，人们自然会想到增加相互作用模块之间的氢键作用位点。这一点来自自然界的启发，如DNA就利用二重氢键和三重氢键成功地自我复制和储存信息。因此，集合多个氢键排列在一个单元中，得到的多重氢键就会有较高的络合常数。到目前为止，化学家们已经构建出很多种氢键单元，并将这些多重氢键模块构建了形式相当多的超分子组装体。

将多个氢键排列在一个单元上是增强其络合作用的有效方法，当然它们的预组织性和协同性也可以增强它的特效性。多重氢键的络合能力除了和单一氢键一样受给体/受体的本质和溶剂的影响外，同时更依赖于氢键排列的数目，另外也受相邻给受体结合点排列方式的影响。双重氢键的结合模式有两种类

型；三重氢键的结合模式有三种类型；四重氢键的结合模式有六种类型，其中包含两种自互补型 $[(\text{DDAA})_2 \text{ 和 } (\text{DADA})_2]$ 。四重氢键的总强度除了与每个单一位点的给受体强度有关外，还与相邻位点之间的二级静电作用有直接联系，如相同性质的位点之间相互排斥，不同性质的位点之间相互吸引。对于不同排列的四重氢键单元分别给出了其二聚常数预测值，可以看到 AAAA—DDDD 型四重氢键的二聚常数可达 10^8 数量级，这是因为其内在的二级静电作用全部是相互吸引（图 1-1）。Leigh 等在 2011 年曾提出并测得该四重氢键在 CH_2Cl_2 中的络合常数达到 $3 \times 10^{12} \text{ M}^{-1}$ 。

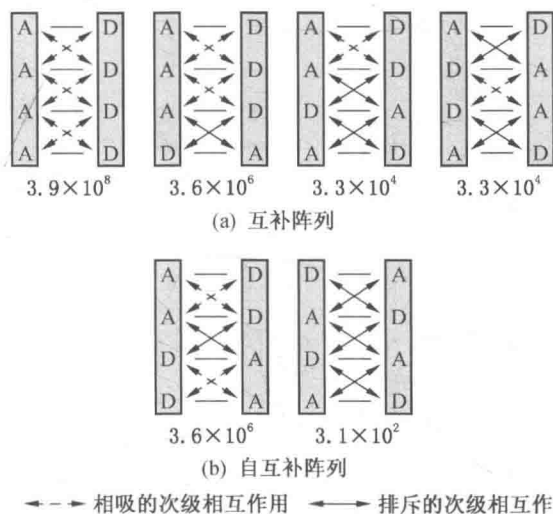


图 1-1 线性排列的四氢键二聚体及它们在氯仿中的二聚常数

目前应用最广泛的四重氢键模块是 Meijer 等在 1997 年率先提出的 UPy（图 1-2）。UPy 之所以引起科学家们的广泛关注，是因为：一是 UPy 有相当可观的二聚常数，在氯仿溶液中可达 $6 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ ；二是 UPy 的合成十分简便；三是 UPy 的四重氢键结合模式是自互补的 DDAA 型，可以发生自身二聚，为它的应用提供了广阔空间。

UPy 有三种互变异构体，分别是 6[1H]-酮式、4[1H]-酮式和烯醇式（图 1-3）。其中，在低极性溶液中 4[1H]-酮式以自互补的 DDAA 型二聚，烯

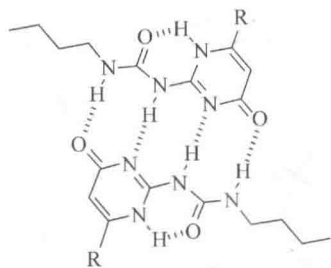


图 1-2 UPy 二聚体的化学结构式

醇式以自互补的 DADA 型二聚, 6[1H]-酮式则不能形成四重氢键。关于这些异构体的命名, 以 4[1H]-酮式为例, “1H” 是指从杂环内含有 H 的 N 原子开始编号, “4” 是指嘧啶酮杂环内酮羰基碳的序号, 脲基则与杂环的 2 号碳原子相连。所以 UPy 的全称是 2-脲基-4[1H]-嘧啶酮。由于氢键之间的次级作用, DDAA 型比 DADA 型更稳定, 实验也表明一般情况下 DDAA 型占优势。当然 R^1 、 R^2 取代基的类型会对优势构型产生一定影响, 当 6-位 R^1 取代基为强吸电子基时, 如 $-\text{CF}_3$ 和 $-\text{NO}_2$, 烯醇式二聚体的比率就会升高。在氯仿溶液中, DDAA 型的 4[1H]-酮式二聚常数达 10^7 M^{-1} 。

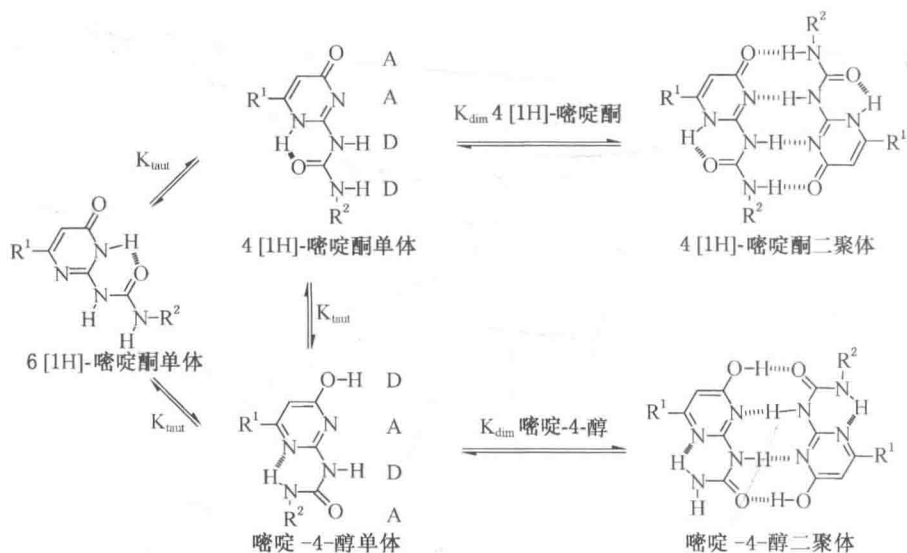


图 1-3 脲基嘧啶酮二聚体衍生物的单体及二聚体的互变结构平衡

UPy 的合成相对简单和成熟。图 1-4 列举了 UPy 中杂环的 6 号位为甲基和 1-乙基戊基的 UPy 合成方法。6 号位为甲基的 UPy 合成: 从乙酰乙酸乙酯出发, 与碳酸胍在乙醇中回流生成杂环异胞嘧啶, 该异胞嘧啶经羰基二咪唑 (CDI) 活化后直接与带末端胺基的化合物反应即得 6 号位为甲基的 UPy。6 号位为 1-乙基戊基的 UPy 合成: 首先将 2-乙基己酸变成 2-乙基己酰氯, 同时将丙二酸二乙酯变为丙二酸二乙酯单钾盐, 然后将这两个化合物经过活性亚甲基酰化反应生成 2-乙基己酰乙酸乙酯, 后者与碳酸胍在乙醇中回流生成另一种杂环异胞嘧啶, 该异胞嘧啶经 CDI 活化后直接与带末端胺基的化合物反应即得 6 号位为 1-乙基戊基的 UPy。此类型的 UPy 与甲基 UPy 相比在有机溶剂中有更好的溶解度。

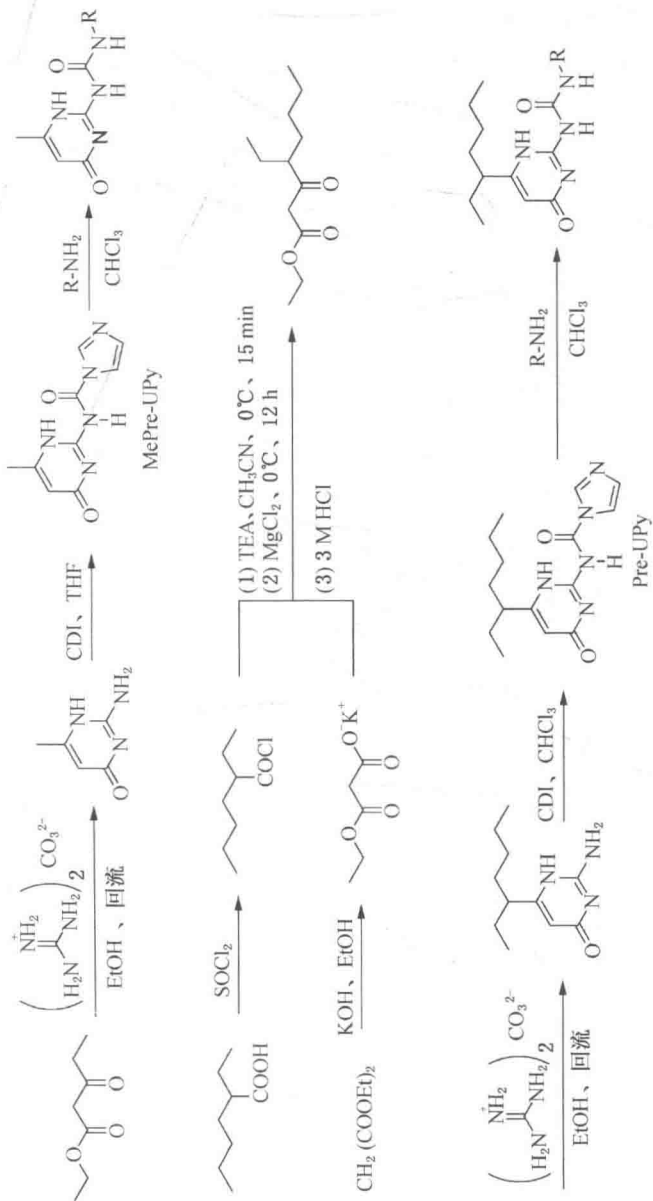


图1-4 UPy合成路线

目前基于 UPy 的超分子组装体已经有许多报道。分子器件是目前超分子领域研究的热点,四重氢键作为一种典型的超分子驱动力广泛应用于器件构筑,尤其是机械互锁分子。对于单功能化 UPy 分子单体形成的特殊超分子组装体引起了不少科学家的关注。Tokunaga 等首次提出了一种由 UPy 形成分子间四重氢键而组装起来的准 [2] 轮烷二聚体 (图 1-5a)。国内的黎占亭等通过给受体作用驱动实现了四重氢键单元的选择性重排,其中研究模型也是类似于准轮烷的结构 (图 1-5b)。另外,UPy 的最大应用便是组装超分子聚合物。通过设计双功能或三功能的 UPy,可以形成特定的线性或网状超分子聚合物,下文将详细探讨。

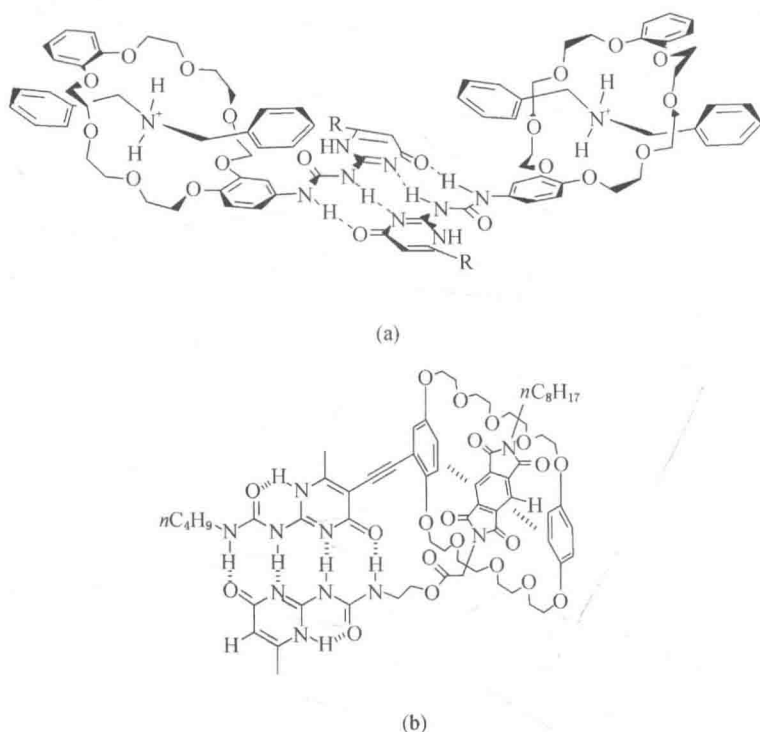


图 1-5 基于 UPy 的超分子自组装体

1.3 超分子动态索烃

1.3.1 轮烷和索烃的概念

索烃 (Catenane 或 Catenand) 一词源于拉丁语 Catena (意为链), 是指由

相互连锁的环构成的分子，它是一类具有独特的拓扑美学结构的机械互锁分子，在溶液或固体中均以机械互锁结构存在（图 1-6a）。索烃是以机械互锁的“环”有效构筑合成的超分子化合物，环与环之间没有共价键，却构成了一个整体，所以也称为“没有化学键的分子”。两个环通过机械互锁得到 [2] 索烃，如果条件允许可以使更多的环参与机械互锁构筑多聚的 $[n+1]$ 索烃。索烃不仅具有独特的物理性质、机械性质，以及运动特性，还具有成为功能性分子机器的潜在应用价值，一直是材料科学、纳米科技等领域的关注焦点。

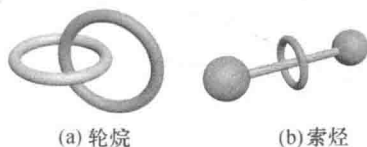


图 1-6 轮烷和索烃的卡通表示

轮烷 (Rotaxane) 则是机械互锁结构中另外一种重要的结构。轮烷由线状哑铃状分子和穿在哑铃状分子上的环状分子所组成（图 1-6b），此哑铃状分子两端连接有大体积的封端基团以确保大环分子不会从线性轴分子两端滑落，线状分子和环状分子之间并不存在共价键连接，却构成了一个整体，这一点和索烃极其类似。轮烷特殊的机械互锁结构也决定了它在纳米功能材料和分子器件等方面的潜在应用，因此倍受超分子化学家的关注。准轮烷是一类在结构上与轮烷很相似的超分子组装体，只是不包含用于稳定超分子结构的封端基团，常用作合成轮烷和索烃前体。如果把轮烷和索烃包含到聚合物骨架上，就得到聚准轮烷、聚轮烷和聚索烃。

1.3.2 从传统索烃到超分子动态索烃

1960 年，Wasserman 合成了第一个索烃，但是它并没有被分离出来，而是被检测到以很微小的量存在。那只是统计学上的随机穿环，产率非常低，小于 1%（图 1-7）。

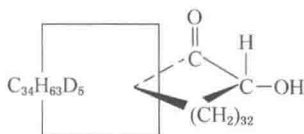


图 1-7 Wasserman 合成的第一个索烃

1981 年，Ogino 通过由环糊精穿过链状分子，再利用金属络合物作为封端

基团成功地制得第一个轮烷。最具有历史意义的是 1983 年, 法国科学家 Suavage 利用四配位的 Cu(I) 离子作为模板合成了一个 [2] 索烃 (23, 24) (图 1-8), 利用模板导向这一新颖且富有成效的方法结束了烦琐的索烃合成史, 极大地推动了机械互锁结构的发展。

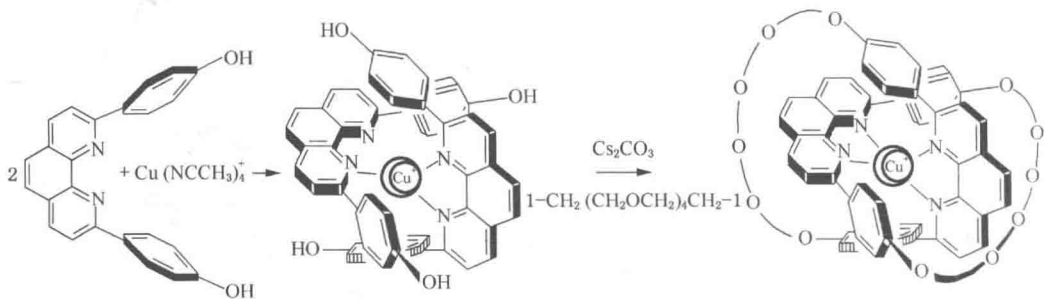


图 1-8 以 Cu(I) 离子为模板合成 [2] 索烃

20 世纪 80 年代后期, Stoddart 等加入了此行列, 他们致力于开发有机化合物模板的方法合成索烃。1991 年, 他们利用有机物模板成功地合成了一个基于冠醚的 [2] 索烃。DN38C10 是富电子的冠醚大环分子, 它可以络合基于 4, 4'-联吡啶的缺电子马蹄形分子形成准轮烷, 然后准轮烷与对二苄溴反应成环形成 [2] 索烃分子, 产率可达 51% (图 1-9)。

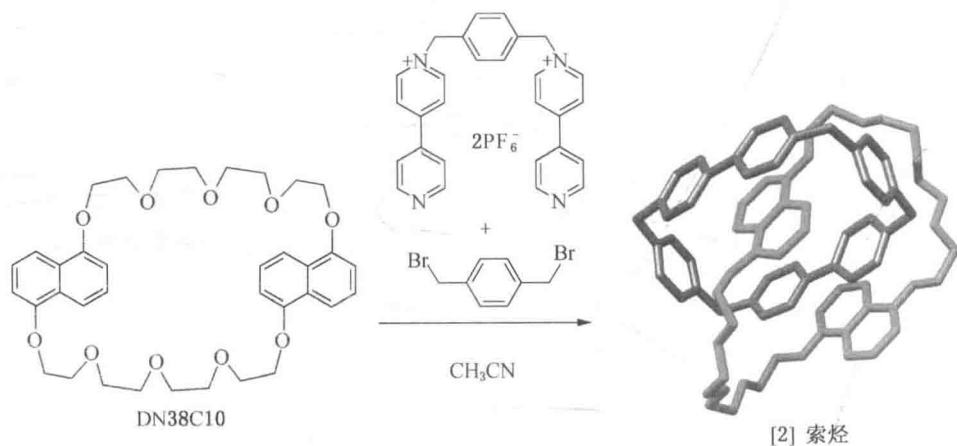


图 1-9 模板法合成 [2] 索烃及其晶体结构

以上介绍了传统索烃的发展, 可见传统索烃两个互锁的大环都是共价键大

环。20 世纪 90 年代中期以来, 部分科研人员对动态索烃的自组装逐渐产生兴趣。动态索烃是指索烃中互锁的大环有一个或多个是非共价键大环, 形成的索烃具有动态可逆性。Fujita 课题组最早利用金属-配体络合作用来合成大环化合物, 他们也较早地将这一方法应用到了合成动态索烃的研究中。1994 年, 他们以 $\text{Pd}(\text{II})$ 为连接点合成大环, 通过两个这样闭合的大环合成了一种动态 [2] 索烃 (图 1-10)。这是第一次合成了基于非共价键键合大环的可逆 [2] 索烃, 即用金属中心作连接点, 这无疑是一个具有历史意义的里程碑。通过 ^1H NMR 和 MS 表征他们发现在溶液中, 索烃和环状单体之间存在动态平衡, 这一平衡移动的方向与溶剂种类和溶液浓度相关。这一成果被发表在 1994 年的《Nature》杂志上。

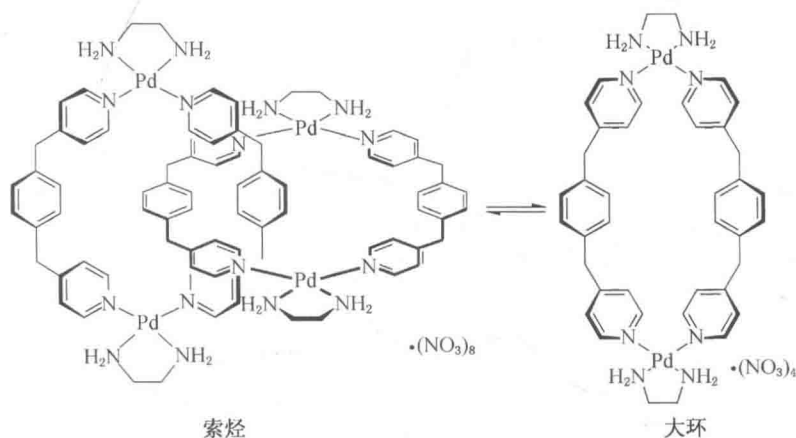


图 1-10 基于预组织的金属环自组装动态 [2] 索烃

近来, 美国的 Liu 等提出了 $\text{Pd}(\text{II})$ 诱导自组装合成的给受体动态 [2] 索烃 (图 1-11)。这一合成方法结合了给受体相互作用的模板效应和以 $\text{Pd}(\text{II})$ 作为连接点的金属配位作用, 使百草枯衍生物与冠醚大环发生穿环, 再通过 $\text{Pd}(\text{II})$ 作为连接点实现闭环。该 [2] 索烃的合成属于多组分自组装, 包括 5 个分子前体、1 个含给体的冠醚环、1 个含吡啶盐的受体配体、2 个钯金属中心和 1 个联吡啶配体。索烃的形成通过 ^1H NMR、紫外光谱和冷喷雾质谱证实。这类 [2] 索烃的动态性质通过环交换实验证实。此动态 [2] 索烃的成功组装显示了一种快速、温和、方便且高效的分子器件合成策略。

国内的黎占亭等对这类动态索烃也有相关研究。2007 年, 他们提出了一类新颖的三组分构成的动态 [2] 索烃, 这类索烃通过分子内氢键诱导折叠、