



纪红兵 沈海民 杨祖金 著

环糊精化学

——反应与催化



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

环糊精化学 ——反应与催化

纪红兵 沈海民 杨祖金 著

国家杰出青年科学基金资助

科学出版社

北 京

内 容 简 介

环糊精作为淀粉的生物降解产物,无毒可再生,并且由于其“内腔疏水,外壁亲水”的特殊结构和性质,广泛应用于促进和催化各种有机合成反应,尤其是以环糊精为结构单元构筑超分子仿生催化体系,于绿色溶剂水中可取得不凡的仿生催化效果。本书结合作者的研究工作,全面介绍了环糊精及其衍生物的基本性质、包结性能、环糊精母体相关的仿生催化反应、环糊精衍生物相关的仿生催化反应、环糊精衍生物相关的金属仿生催化反应、环糊精衍生物相关的不对称仿生催化反应、固载化环糊精相关的仿生催化反应、基于环糊精包结性能的其他有机合成反应和分子设计在环糊精或其衍生物相关仿生催化反应中的应用等,并单独给出研究案例,参考价值强。

本书可作为有机合成化学、超分子化学、仿生催化等研究领域的科研工作者、高校教师、研究生、本科生、企业研发人员等的重要参考书。

图书在版编目(CIP)数据

环糊精化学:反应与催化/纪红兵,沈海民,杨祖金著. —北京:科学出版社,2016

ISBN 978-7-03-048760-5

I. ①环… II. ①纪…②沈…③杨… III. ①环糊精-高分子化学
IV. ①O636.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 131738 号

责任编辑:陈雅娟 / 责任校对:何艳萍

责任印制:赵 博 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

※

2016 年 6 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2016 年 6 月第一次印刷 印张:22 1/2

字数:590 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

“绿色化学”已成为目前化学工业的迫切需求与必然趋势,于水相中高选择性地有机合成反应是“绿色化学”的重要研究分支。环糊精作为可再生资源淀粉的生物降解产物,具有“内腔疏水,外壁亲水”的特殊“截顶圆锥”状空腔结构,可以于水相中模拟天然酶的疏水口袋,与一系列有机分子形成包结络合物,将有机反应底物由有机相转移到水相,并借助环糊精母体分子中羟基与底物分子的相互作用,催化或促进有机合成反应。另外,通过对环糊精分子进行化学修饰,可以构筑一系列仿酶,于水相中高选择性地催化化学转化,环糊精已成为目前构筑各种超分子仿酶的典型结构单元。无论是环糊精,还是基于环糊精构筑的超分子仿酶,均已广泛应用于催化或促进水相有机合成反应,并取得了令人非常满意的结果。在此背景下,我们结合课题组在“环糊精及基于环糊精所构筑的仿酶催化或促进有机合成反应”领域的研究工作,以催化或促进水相有机合成反应为主题,全面收集了该领域的研究资料,并对其进行整理、分类、总结和评述,同时以作者的研究工作为研究实例,单独成节对相应的知识点进行进一步阐述,编著《环糊精化学——反应与催化》,旨在全面开启环糊精及基于环糊精所构筑的超分子仿酶催化或促进有机反应研究的新一高潮,促进有机合成化学的“绿色化”进程,推进化学工业的全面“绿色化”,对化学工业的清洁生产、可持续发展与环境保护的切实落实具有参考价值,同时对高选择性化学反应的开展也具有理论指导意义。

国内关于环糊精化学已有两本著作,童林芸先生的《环糊精化学——基础与应用》(2001年),金征宇先生的《环糊精化学——制备与应用》(2009年),两本著作的重点分别为环糊精的性质与制备,另加部分应用。本书首次以“环糊精及基于环糊精所构筑的超分子仿酶催化或促进有机合成反应”为主题,并以作者相关工作为实例列举环糊精或其衍生物催化或促进有机反应,为基于环糊精进一步构筑超分子仿生催化体系提供了基本研究思路和方法,这也是本书创新之处与写作特点。

本书共包括九章,详细全面介绍了环糊精及其衍生物的基本性质、包结性能、环糊精母体相关的仿生催化反应、环糊精衍生物相关的仿生催化反应、环糊精衍生物相关的金属仿生催化反应、环糊精衍生物相关的不对称仿生催化反应、固载化环糊精相关的仿生催化反应、基于环糊精包结性能的其他有机合成反应和分子设计在环糊精或其衍生物相关仿生催化反应中的应用等,并将作者的工作单独成节详细介绍,方便参考。

本书第一章、第五~八章由中山大学纪红兵、浙江工业大学沈海民撰写,第二~四章由浙江工业大学沈海民撰写,第九章由浙江工业大学沈海民、中山大学杨祖金撰写,全书由纪红兵教授统稿。本书撰写过程中还得到陈鸿雁博士、龙清平博士、黄丽泉、江红果等

的大力支持,在此一并表示感谢。

本书全面地收集、整理了环糊精及其衍生物催化或促进有机合成反应的文献资料,在此谨向这些文献资料的作者表示衷心的感谢。

尽管我们为本书的编撰已进行了 11 年的积累,但由于该领域研究内容非常丰富,我们很难将所有典型性的研究成果全部汇集,另外,限于编著者的能力及水平有限,书中不妥、纰漏在所难免,恳请广大读者批评指正。

纪红兵 沈海民 杨祖金

2016 年 3 月

目 录

前言

第一章 环糊精及其衍生物的基本性质	1
1.1 环糊精的结构与组成	1
1.2 环糊精的基本物理化学性质	2
1.3 环糊精衍生物的结构与组成	3
1.4 环糊精衍生物的种类	6
1.4.1 单取代环糊精衍生物	6
1.4.2 双取代环糊精衍生物	6
1.4.3 多取代环糊精衍生物	7
1.4.4 二聚体环糊精衍生物	7
1.4.5 多聚体环糊精衍生物	8
1.4.6 环糊精聚合物	8
1.5 环糊精衍生物的基本物理化学性质	9
1.6 环糊精衍生物的合成方法	12
1.6.1 单取代环糊精衍生物的合成	12
1.6.2 双取代环糊精衍生物的合成	15
1.6.3 多取代环糊精衍生物的合成	18
1.6.4 二聚体环糊精衍生物的合成	20
1.6.5 多聚体环糊精衍生物的合成	23
1.6.6 环糊精聚合物的合成	25
参考文献	26
第二章 环糊精及其衍生物的包结性能	30
2.1 环糊精的包结性能	30
2.2 环糊精衍生物的包结性能	31
2.3 环糊精及其衍生物包结络合物的表征方法	33
2.3.1 紫外-可见吸收光谱	34
2.3.2 荧光和磷光光谱	35
2.3.3 圆二色谱	35
2.3.4 红外与拉曼光谱	36
2.3.5 核磁共振谱	37
2.3.6 热分析	38
2.3.7 X射线衍射技术	39
2.3.8 量子化学计算	39

2.4 环糊精及其衍生物包结客体分子的作用力机理	41
参考文献	43
第三章 基于环糊精的仿生催化反应	45
3.1 开环反应	45
3.1.1 氧杂环丙烷的开环反应	45
3.1.2 氧杂环丙烷的开环氧化反应	46
3.1.3 氮杂环丙烷的开环反应	47
3.1.4 氮杂环丙烷的开环氧化反应	47
3.1.5 硫杂环丙烷的亲核开环反应	47
3.1.6 C-3 选择性开环反应	47
3.2 成环反应	48
3.2.1 两组分成环反应	48
3.2.2 三组分成环反应	50
3.3 脱保护反应	51
3.3.1 四氢吡喃醚的脱保护反应	51
3.3.2 二乙酸酯的脱保护反应	51
3.3.3 缩醛和缩酮的脱保护反应	52
3.3.4 醛缩硫醇脱保护氧化反应	52
3.3.5 叔丁基二甲基硅醚的氧化脱保护反应	53
3.3.6 脱肟基保护反应	53
3.4 保护反应	54
3.5 水解反应	54
3.6 氧化反应	54
3.6.1 醇	54
3.6.2 硫醚	55
3.6.3 烯烃	55
3.6.4 烷烃	56
3.7 还原反应	56
3.8 加成反应	57
3.8.1 羰基碳的加成	57
3.8.2 共轭烯烃的加成	58
3.8.3 炔烃的加成	59
3.8.4 亚胺的加成	59
3.9 取代反应	59
3.10 其他反应	60
3.11 β -环糊精与底物的相互作用对于反应影响的分析	62
3.12 实例详解一—— β -环糊精促进肉桂醛碱性水解制备苯甲醛的研究	63
3.12.1 β -环糊精/肉桂醛包结物的表征	63

3.12.2 实验研究	70
3.12.3 反应动力学及机理的研究	73
3.13 实例详解二—— β -环糊精催化氧化肉桂醛制备苯甲醛的研究	77
3.13.1 β -环糊精催化 NaClO 氧化肉桂醛	77
3.13.2 β -环糊精催化 H_2O_2 氧化肉桂醛	83
3.14 实例详解三—— β -环糊精选择性催化氧化对甲氧基苯甲醛的研究	88
3.14.1 β -环糊精作用的确定	88
3.14.2 β -环糊精量的确定	89
3.14.3 ^1H NMR 表征	91
3.14.4 β -环糊精和对甲氧基苯甲醛包结物的包结性能	91
3.14.5 FT-IR 表征分析	93
3.14.6 β -环糊精和对甲氧基苯甲醛包结物的结构分析	93
3.14.7 分子模拟	94
3.14.8 β -环糊精具有抑制副反应的作用	94
3.14.9 反应机理的推测	95
3.14.10 β -环糊精催化剂回收性能	96
3.15 实例详解四—— β -环糊精催化空气氧化合成 2-苯基苯并咪唑	97
3.15.1 催化氧化合成 2-苯基苯并咪唑	97
3.15.2 温度对反应的影响	98
3.15.3 β -环糊精的量对反应的影响	99
3.15.4 不同加料方式对反应的影响	99
3.15.5 不同空间位阻的苯甲醛对反应的影响	100
3.15.6 β -环糊精和客体包结物的包结性能	101
3.15.7 ^1H NMR 表征	102
3.15.8 分子模拟	102
3.15.9 合成 2-苯基苯并咪唑的放大反应	104
3.15.10 β -环糊精的回收实验	104
3.15.11 反应机理的推测	104
参考文献	105
第四章 基于环糊精衍生物的仿生催化反应	111
4.1 氧化反应	111
4.1.1 酮羰基作为催化活性中心	111
4.1.2 醛羰基作为催化活性中心	113
4.1.3 其他基团作为催化活性中心	114
4.2 水解反应	114
4.2.1 咪唑基作为催化活性中心	114
4.2.2 氨基作为催化活性中心	116
4.2.3 羟基作为催化活性中心	116

4.2.4 其他基团作为催化活性中心	118
4.3 还原反应	119
4.4 缩合反应	122
4.5 加成反应	124
4.6 消除反应	125
4.7 实例详解——羟丙基- β -环糊精催化肉桂醛碱性水解制备苯甲醛的研究	126
4.7.1 2-HP- β -环糊精/肉桂醛包结物的表征	126
4.7.2 实验研究	132
4.7.3 反应动力学研究	133
4.7.4 增溶性研究	135
参考文献	138
第五章 基于环糊精衍生物的金属仿生催化反应	143
5.1 氧化反应	143
5.1.1 烯烃	143
5.1.2 类固醇化合物	146
5.1.3 硫醚	148
5.2 水解反应	149
5.2.1 单取代环糊精作为金属离子配体催化水解反应	149
5.2.2 环糊精二聚体作为金属离子配体催化水解反应	151
5.2.3 环糊精三聚体作为金属离子配体催化水解反应	154
5.3 还原反应	155
5.4 氢甲酰化反应	156
5.5 偶联反应	157
参考文献	158
第六章 基于环糊精衍生物的不对称仿生催化反应	162
6.1 氧化反应	162
6.1.1 烯烃的不对称环氧化	162
6.1.2 硫醚的不对称氧化	164
6.2 还原反应	165
6.3 缩合反应	166
6.4 加成反应	169
6.5 实例详解——链状氨基醇修饰 β -环糊精诱导苯甲硫醚不对称氧化反应	170
6.5.1 β -环糊精衍生物 CD-6-1~CD-6-8 的合成	170
6.5.2 β -环糊精衍生物 CD-6-1~CD-6-8 的优势构型	171
6.5.3 β -环糊精衍生物 CD-6-1~CD-6-8 与 Na_2MoO_4 形成的络合物	172
6.5.4 苯甲硫醚的不对称氧化	173

6.6 实例详解二——环状氨基醇修饰 β -环糊精诱导苯甲硫醚不对称氧化反应	188
6.6.1 β -环糊精衍生物 CD-6-9~CD-6-13 的合成	188
6.6.2 β -环糊精衍生物 CD-6-9~CD-6-13 的优势构型	189
6.6.3 苯甲硫醚的不对称氧化	192
6.7 实例详解三——仲胺类化合物修饰 β -环糊精催化芳香醛不对称 Aldol 反应	197
6.7.1 β -环糊精衍生物 CD-6-14~CD-6-19 和 L-脯氨酸衍生物 PD-1 的合成	197
6.7.2 β -环糊精衍生物 CD-6-14~CD-6-19 的优势构型	198
6.7.3 水相不对称 Aldol 反应	202
6.8 实例详解四——链状氨基醇及二胺类化合物修饰 β -环糊精诱导芳香酮不对称还原反应	217
6.8.1 β -环糊精衍生物 CD-6-20~CD-6-24 的合成	217
6.8.2 β -环糊精衍生物与 $[\text{RuCl}_2(\text{arene})]_2$ 络合物的形成	218
6.8.3 β -环糊精衍生物与芳香酮包结络合物的形成	221
6.8.4 芳香酮的不对称还原	225
参考文献	239
第七章 环糊精及其衍生物的固定化及其应用	242
7.1 环境污染物的吸附	242
7.1.1 以无机材料为载体	243
7.1.2 以有机合成高分子材料为载体	245
7.1.3 以天然产物高分子材料为载体	247
7.2 药物分子的负载、输送和缓释	249
7.2.1 以无机材料为载体	250
7.2.2 以有机合成高分子材料为载体	252
7.2.3 以天然产物高分子材料为载体	254
7.2.4 以其他材料为载体	257
7.3 分析检测	259
7.3.1 以电极为载体	259
7.3.2 以非电极无机材料为载体	260
7.3.3 以有机合成高分子材料为载体	264
7.4 手性分离	265
7.4.1 手性色谱柱分离	266
7.4.2 包结分离	268
7.4.3 膜分离	269
7.5 催化	269
7.6 织物整理	273
7.7 表面功能化	274

7.8 其他应用	275
7.9 实例详解一——以 C—O 和 C—N 键构筑壳聚糖- β -环糊精聚合物催化 氧化肉桂醛	277
7.9.1 壳聚糖- β -环糊精聚合物制备过程	277
7.9.2 催化剂表征	277
7.9.3 反应研究	279
7.9.4 催化剂的回收性能实验	283
7.9.5 反应动力学研究	283
7.9.6 氢键的作用机理	285
7.9.7 反应机理	288
7.9.8 放大实验	289
7.10 实例详解二——以 C—O 键构筑纤维素羟丙基- β -环糊精聚合物催化 氧化肉桂醛	290
7.10.1 HP- β -CD-CP 制备过程	290
7.10.2 FT-IR 分析	290
7.10.3 XRD 分析	292
7.10.4 TG 分析	292
7.10.5 催化反应研究	293
7.10.6 反应动力学研究	296
7.10.7 催化剂的回收性能研究	297
7.10.8 氢键的作用机理	298
7.10.9 反应机理	301
7.10.10 放大实验	302
参考文献	303
第八章 基于环糊精衍生物包结性能的其他反应	312
8.1 超分子光学手性源	312
8.2 亲偶极体	313
8.3 微通道反应器	315
8.4 金属纳米粒子稳定剂	317
8.4.1 还原反应	317
8.4.2 偶联反应	318
8.4.3 氧化反应	319
8.5 反相相转移催化剂	319
8.6 酶催化添加剂	320
参考文献	323
第九章 分子设计在基于环糊精仿生催化中的应用	328
9.1 分子设计在基于环糊精为母体的超分子仿生催化剂的设计及性能预测 方面的作用	328

9.2 分子设计在环糊精为母体的超分子仿生催化剂的构筑及性能考察方面的作用	331
9.3 分子设计在主客体构效关系及基于环糊精超分子仿生催化剂构筑一般性原理的建立方面的作用	331
9.4 分子设计在基于弱相互作用协同提高反应专一性的环糊精超分子固定化催化剂构筑方面的作用	333
9.5 实例详解——氢键的协同作用驱动水中苯甲醛的合成	334
9.5.1 结构预测及作用模型	334
9.5.2 β -CD-CP 的结构表征	335
9.5.3 实验研究	337
9.5.4 反应动力学研究	340
9.5.5 作用机理	343
9.5.6 反应机理	344
参考文献	345

第一章 环糊精及其衍生物的基本性质

自从 1891 年 Villiers 发现环糊精以来,环糊精化学得到了蓬勃的发展。作为可再生资源淀粉的生物降解产物,环糊精本身无毒,具有良好的生物兼容性,并且可生物降解,广泛应用于有机合成、分析检测、食品科学、医疗医药等各个领域。其中环糊精参与有机合成反应,已成为环糊精应用的一个重要分支,尤其是环糊精衍生物的出现,大大拓展了环糊精在有机合成领域中的应用。环糊精及其衍生物在有机合成等领域中的广泛应用,主要取决于环糊精及其衍生物的特殊结构和性质,因此在系统论述环糊精及其衍生物在有机合成中的应用之前,需要对环糊精及其衍生物与有机合成相关的性质做出必要的介绍。

1.1 环糊精的结构与组成

环糊精(cyclodextrin,简称 CD)主要是指环糊精糖基转移酶(CGTase)作用于淀粉得到的降解产物,结构上是由 D-(+)-吡喃葡萄糖单元通过 α -1,4-糖苷键连接而成的环状低聚糖,呈截顶圆锥状。其家族中各成员由于所含 D-(+)-吡喃葡萄糖单元数目的不同而不同,可以分别含有 6 个、7 个、8 个、9 个、10 个……甚至 20 个 D-(+)-吡喃葡萄糖单元,但是三个主要成员分别含有 6 个、7 个和 8 个 D-(+)-吡喃葡萄糖单元,即 α -环糊精、 β -环糊精和 γ -环糊精,其中 β -环糊精(图 1-1)价廉易得,应用最广。在环糊精分子中,D-(+)-吡喃葡萄糖单元的羟基位于截顶圆锥的两个边缘,C-3 和 C-5 上的 H 原子位于截顶圆锥的内部空腔,因而使得环糊精具有“内腔疏水,外壁亲水”的特殊结构和性质^[1, 2],在水相中能够像酶一样作为主体分子为客体分子提供疏水环境,参与各种有机合成反应^[3-9]。

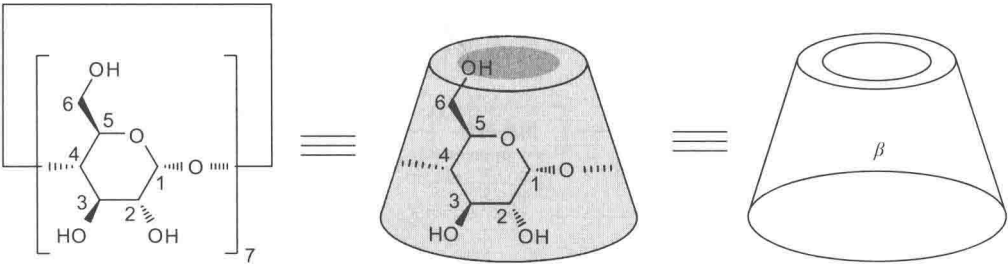


图 1-1 β -环糊精的结构式

在 α -环糊精、 β -环糊精和 γ -环糊精分子中,由于所含 D-(+)-吡喃葡萄糖单元的数目较少,且截顶圆锥两个边缘的羟基易形成较稳定的分子内氢键,因此环糊精分子具有一定的刚性,分子结构呈比较规整的截顶圆锥状。而当环糊精分子结构中含有较多 D-(+)-吡喃葡萄糖单元时,所形成大环结构的稳定性减弱,分子结构与规整的截顶圆锥状偏差逐渐增大,但其依旧具有“内腔疏水,外壁亲水”的特殊结构和性质。与 α -环糊精、 β -环糊精

和 γ -环糊精相比,大环环糊精分子在淀粉降解产物中含量更低,研究及应用也较少,目前研究应用较多的基本为 α -环糊精、 β -环糊精和 γ -环糊精,更以 β -环糊精最多。因此,接下来的研究论述主要以 α -环糊精、 β -环糊精和 γ -环糊精为主。

1.2 环糊精的基本物理化学性质

环糊精参与有机合成反应,除了由于其在水相中可以与一系列有机底物形成包结络合物以外,其他重要的物理性质主要是其良好的水溶性,并且环糊精分子本身具有手性。组成环糊精分子的 D-(+)-吡喃葡萄糖单元中的羟基位于环糊精分子的两个边缘,使环糊精分子具有一定的水溶性,因而环糊精可以通过形成包结络合物,将水不溶性底物分散在水相中,促进水不溶性底物在水相中的反应。表 1-1 列出了不同温度下, α -环糊精、 β -环糊精和 γ -环糊精在水中的溶解度^[10, 11]。与 α -环糊精和 γ -环糊精相比, β -环糊精在水中的溶解度相对较小,这主要是由于 β -环糊精分子中的羟基形成比较完整的分子内氢键网络, β -环糊精分子中的羟基与水分子形成氢键的机会减少,导致 β -环糊精的水溶性相对较小。可通过对 β -环糊精分子中的羟基进行选择性的化学修饰,打破环糊精分子中的分子内氢键网络,得到水溶性较好的 β -环糊精衍生物。在有机溶剂中,除了强极性有机溶剂 N,N -二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和吡啶外,环糊精在其他有机溶剂中的溶解性基本很差。

表 1-1 不同温度下环糊精在水中的溶解度

$t/^{\circ}\text{C}$	溶解度/(mg/g)		
	α -CD	β -CD	γ -CD
20	90	16.4	185
25	127	18.8	256
30	165	22.8	320
35	204	28.3	390
40	242	34.9	460
45	285	44.0	585
50	347	52.7	
55		60.5	
60		72.9	
65		101.8	
70		120.3	
75		148.0	
80		196.6	

环糊精是由 D-(+)-吡喃葡萄糖单元通过 α -1,4-糖苷键连接而成的环状低聚糖,其本身具有一定的手性,25 $^{\circ}\text{C}$ 下 α -环糊精、 β -环糊精和 γ -环糊精在水溶液中的比旋光度 $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$

分别为 $150.0^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ 、 $162.5^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ 和 $177.4^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ ，随着 D-(+)-吡喃葡萄糖单元数目的增加，环糊精在水溶液中的比旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ 呈上升趋势^[10]。环糊精分子本身具有手性，是其能够作为手性诱导中心诱导不对称有机合成反应的根源所在。

与环糊精参与有机合成反应相关，环糊精重要的化学性质是其分子中的羟基可以与包结在其疏水性空腔中的客体分子形成氢键，对客体分子进行的化学反应具有催化或促进作用。另外，环糊精分子中的羟基具有一定的反应活性，可以发生酯化、酰化、醚化等各种反应，这也是对环糊精进行修饰，合成环糊精衍生物的方法。基于环糊精，通过对其进行有目的的化学修饰，可以构筑各种超分子仿生催化剂，不仅丰富了环糊精家族的组成，也人为有目的地改进了环糊精的物理化学性质，提高了环糊精的各种性能，拓展了环糊精的应用领域。在环糊精分子中，羟基是唯一一种官能团，按照其所连 C 原子的不同分为三类，与 D-(+)-吡喃葡萄糖单元 C-6 相连的羟基为 C-6-OH，与 C-2 和 C-3 相连的羟基分别为 C-2-OH 和 C-3-OH，三种羟基的反应活性大体为 $C-6-OH > C-2-OH > C-3-OH$ ^[10]。因此，在目前报道的单取代环糊精衍生物中，以取代基位于 C-6 的衍生物居多。

1.3 环糊精衍生物的结构与组成

环糊精衍生物主要是指以环糊精母体为基础，通过对其进行适当的化学修饰，主要是对其分子中的羟基进行适当的化学修饰，合成的一系列具有修饰基团的环糊精。在结构上，环糊精衍生物主要包括环糊精母体和修饰基团两部分，如图 1-2 所示，环糊精母体和修饰基团通过适当的连接基团相连，修饰基团可以位于环糊精的第一面（小口端），也可以位于环糊精的第二面（大口端）。环糊精衍生物分子中，除了含有一个修饰基团外，如 β -环糊精衍生物 1-1^[12] 和 1-2^[13]，也可以含有两个修饰基团，如 α -环糊精衍生物 1-3^[14] 和 β -环糊精衍生物 1-4^[15]，甚至含有更多个修饰基团，如 β -环糊精衍生物 1-5^[16, 17] 和 1-6^[18]。在 β -环糊精衍生物 1-7^[19] 和 1-8^[20] 中， β -环糊精母体中的羟基全部被修饰基团取代，由于羟基的消失，环糊精的物理化学性质将发生显著的变化，比较明显的一个变化就是 β -环糊精衍生物 1-7 和 1-8 已不再具有水溶性，而成为亲油性的环糊精衍生物。

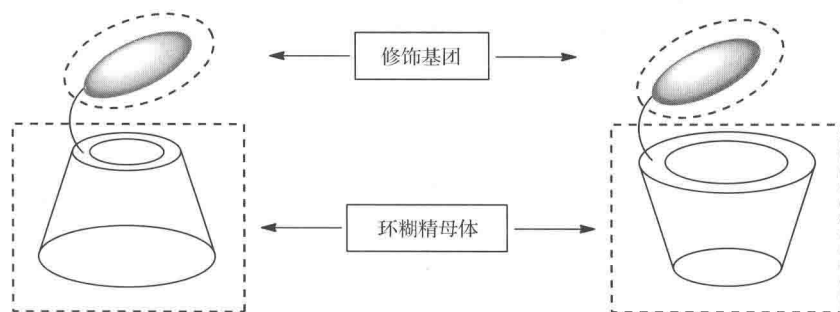
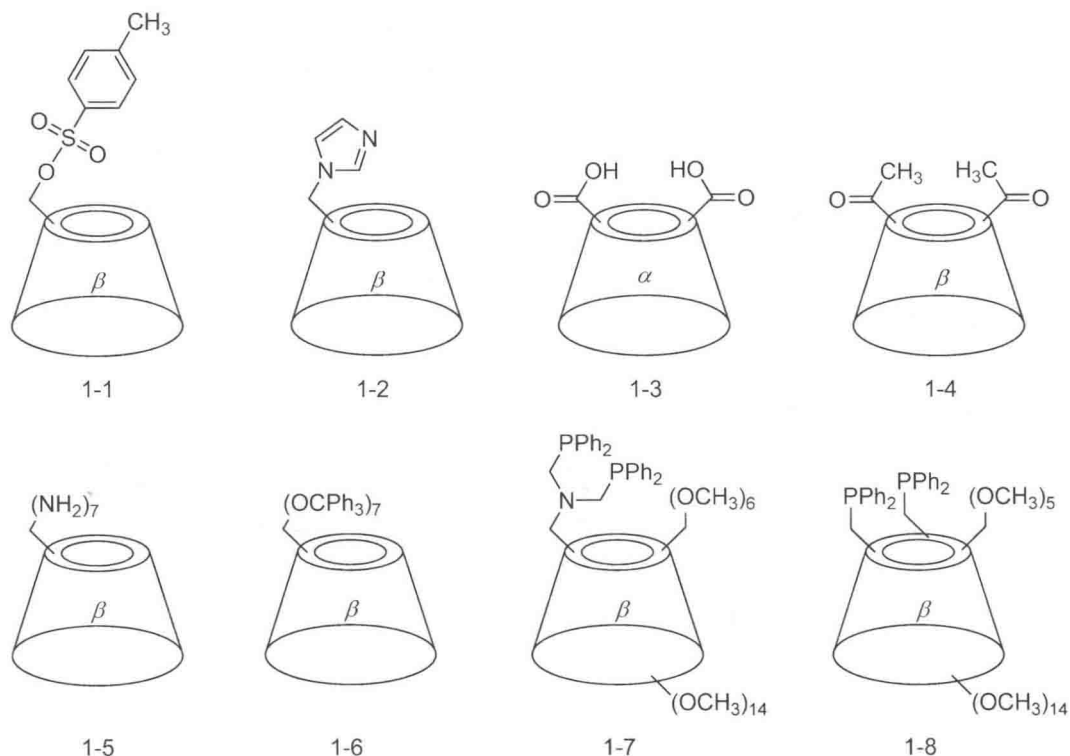
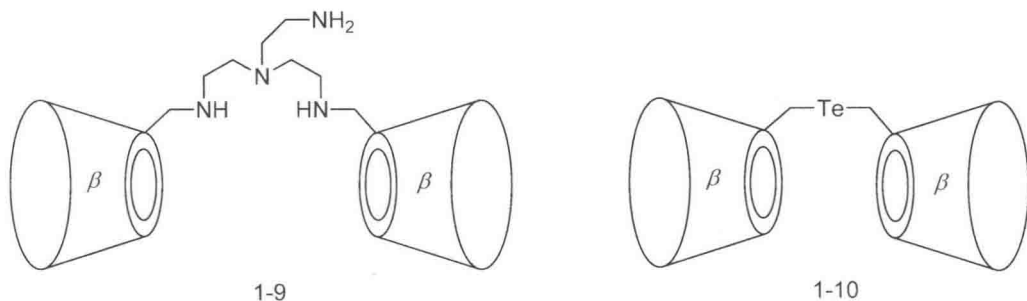
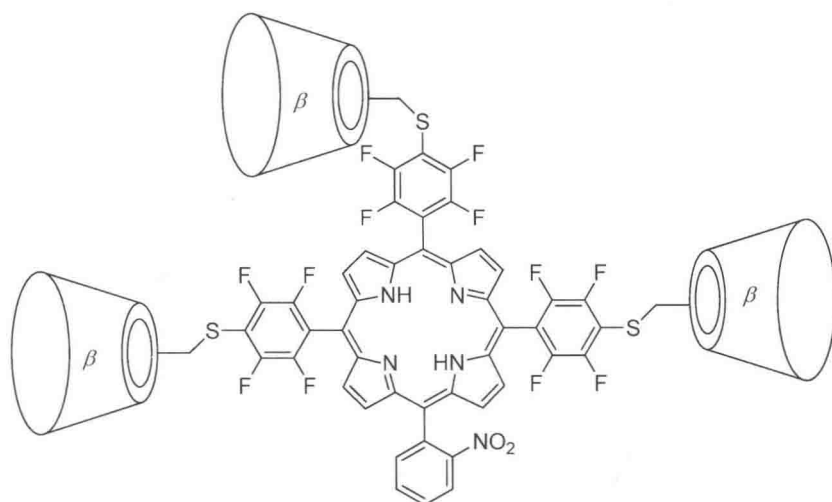


图 1-2 环糊精衍生物的结构

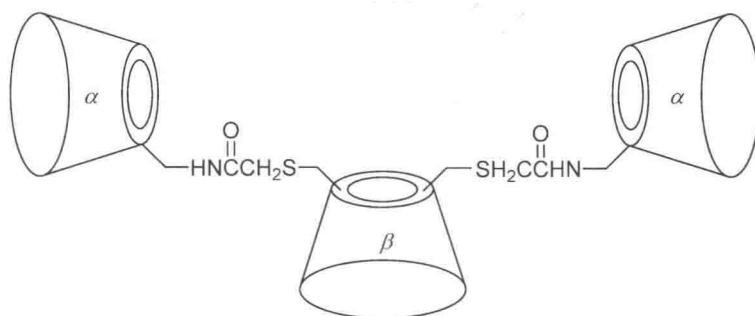


目前报道的环糊精衍生物,除了其分子结构中具有一个环糊精单元外,如环糊精衍生物 1-1~1-8 所示,也可以具有两个、三个、四个,甚至更多个环糊精单元,如 β -环糊精衍生物 1-9^[21] 和 1-10^[22] 中含有两个 β -环糊精单元, β -环糊精衍生物 1-11^[23] 和环糊精衍生物 1-12^[24] 中含有三个环糊精单元, β -环糊精衍生物 1-13^[25] 中含有四个 β -环糊精单元。环糊精衍生物中环糊精母体的数量主要是根据分子设计的初衷确定的,具有不同数目环糊精母体的环糊精衍生物对底物分子具有不同的包结络合作用,进而对底物分子进行的催化反应产生不同的调控性能。调整环糊精母体的数目及其空间排列方式,是基于环糊精设计构筑超分子仿生催化剂的重要思路。除了环糊精聚合物以外,目前所含环糊精单元数目多于四个的环糊精衍生物还基本未见文献报道。

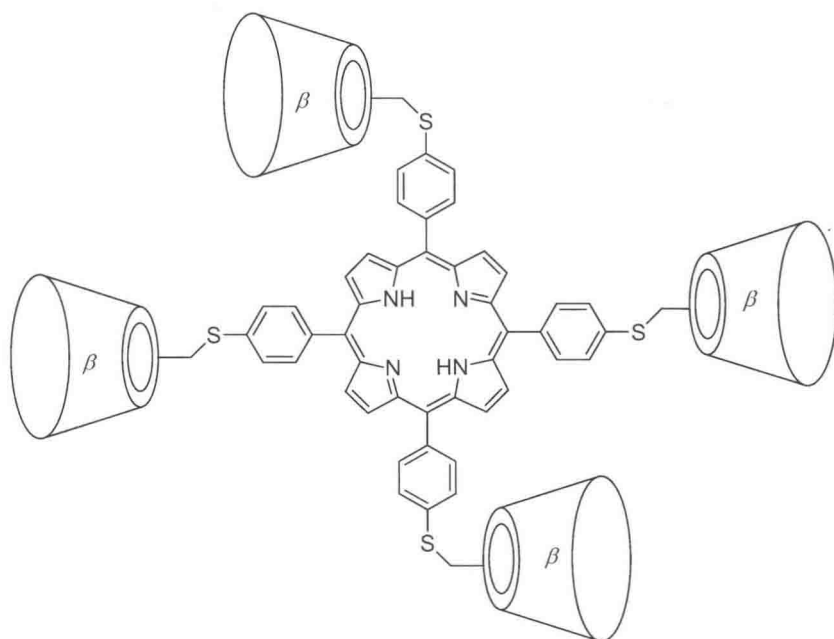




1-11



1-12



1-13