



瓜环化学

陶朱丛航黄英倪新龙◎编著



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

瓜 环 化 学

陶 朱 丛 航 黄 英 倪新龙 编著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书的主要内容包括:①瓜环的合成;②利用瓜环空腔包结性质的主客体化学研究;③利用瓜环端口配位作用的配位化学;④同时存在瓜环空腔包结性质以及瓜环端口配位作用的瓜环主客体配位化学。在瓜环的合成部分,从瓜环合成的初始原料苕脲开始,介绍了多种苕脲的合成与表征;多种瓜环的合成及表征等。在瓜环主客体化学研究部分,则首先介绍瓜环主客体化学研究方法,包括最经典和最有效的单晶 X 射线衍射法、核磁共振谱法以及最近出现的 X 射线吸收法。通常,瓜环主客体化学主要表现在瓜环的空腔与客体的相互作用。根据瓜环与客体作用表现出的特殊性质以及与瓜环发生作用客体的结构特征,对典型的瓜环主客体化学分别进行介绍。在瓜环配位化学研究部分,则主要介绍瓜环的端口与金属离子的相互作用及其影响因素,如瓜环的大小、种类,金属离子的种类、离子半径以及电荷,介质、第三组分等诸多因素。结合瓜环主客体化学以及瓜环配位化学,即瓜环-有机分子-金属离子体系相互作用的研究,则构成瓜环主客体配位化学部分。

本书可供化学化工、材料、生物等专业的科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

瓜环化学/陶朱等编著. —北京:科学出版社,2014. 12
ISBN 978-7-03-042781-6

I. ①瓜… II. ①陶… III. ①大环化合物-研究 IV. ①O624

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 295239 号

责任编辑:张 析 / 责任校对:韩 杨
责任印制:肖 兴 / 封面设计:东方人华

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>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 1 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015 年 1 月第一次印刷 印张:29 1/2

字数:594 000

定价:138.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

六元瓜环或葫芦脲[6](cucurbituril, CB[6]或 Q[6])早在 1908 年就被德国化学家 Behrend 和他的合作者合成得到,由于不溶于一般溶剂,一度被认为是一种含氨基的聚合物,直到 1981 年,Mock 和他的合作者利用单晶结构测定将其两端开口的笼状结构准确地描绘出来后,人们才认识到它的重要性,同时也开启了瓜环化学的研究热潮。回想在 2000 年年初,有关瓜环化学的研究论文以及专利申请总数不足 80 篇(项),但到 2011 年年底,已迅速增至约 1200 篇(项),因此,瓜环及瓜环化学的研究经过 30 年的积累和发展,已进入迅猛发展的阶段。

正值瓜环化学研究真正开展 30 周年之际,笔者编著《瓜环化学》一书,作为比较完整、全面和详尽的介绍瓜环及瓜环化学研究的第一本书,主要目的是借鉴国内外其他研究者研究成果,并结合笔者十余年从事瓜环化学研究的一些经验和积累,尽可能详尽地向我国化学、材料、生物等诸多学科的科学工作者介绍瓜环及其相关的研究历史和进展。希望我国有更多的研究者参与瓜环化学的研究,使瓜环化学这一新生学科在国外开花,而在中国结果。

在介绍瓜环化学的内容中,笔者根据瓜环结构及其与其他组分相互作用的特点,主要围绕四个方面展开:①介绍瓜环的合成;②利用瓜环空腔包结性质的主客体化学研究;③利用瓜环端口配位作用的配位化学;④同时存在瓜环空腔包结性质以及瓜环端口配位作用的瓜环主客体配位化学。由于有些研究工作同时涉及多个研究方面,笔者在阐述时则是根据相关章节所关注的内容予以介绍和陈述,因此,有些论文可能在不同的章节出现,最为典型的是我国学者——南京大学陈慧兰教授研究组在德国应用化学国际版上发表的一篇题为“Iodine-Assisted Assembly of Helical Coordination Polymers of Cucurbituril and Asymmetric Copper(II) Complexes”(碘参与的六元瓜环与非对称二价铜配合物的螺旋配位聚合物)的研究论文,笔者分别在书中 3.2.8 节“瓜环的手性构筑及手性识别研究”、“客体的瓜环排列有序化及其特性”两部分,4.2.1 节“单晶 X 射线衍射方法研究瓜环-金属离子配位作用”以及 5.2 节“瓜环金属配合物的主客体化学”四次引用该论文。另外,有些研究论文可能涉及多个方面的研究,但又有所侧重,笔者则仅在论文所侧重的章节介绍和陈述相关的研究内容。总之,为了全面和详尽地向国内相关学者以及希望介入该领域研究的国内不同研究领域的学者介绍瓜环及瓜环化学研究,笔者将绝大多数的研究论文引用在本书中,所引用的最新研究论文也截止到本书进入校样阶段。希望对我国在瓜环化学研究领域的发展起到一点作用,这是笔者撰写的宗

旨所在。

本书的出版得到了国家科学技术学术著作出版基金及贵州大学出版基金的资助,笔者在此谨致谢意。

由于瓜环化学是一门新兴学科,且涉及内容非常广泛。加之笔者水平的限制,本书所包含的内容难免有疏漏,敬请各界同仁指正。

编 者

2014 年 6 月

目 录

前言

第 1 章 概述	1
1.1 瓜环的发现与发展	1
1.2 瓜环化学研究分类	5
参考文献	6
第 2 章 瓜环的合成	19
2.1 苷脲及其衍生物	19
2.1.1 普通苷脲及其二聚体	19
2.1.2 二甲基取代苷脲及其环氧二醚	20
2.1.3 环己基取代苷脲及其环氧二醚	21
2.1.4 环戊基取代苷脲及其环氧二醚	21
2.1.5 二苯基取代苷脲及其环氧二醚	24
2.1.6 活性有机基团取代苷脲	25
2.1.7 巯基等取代苷脲	25
2.1.8 氮取代苷脲	28
2.1.9 半苷脲及其衍生物	33
2.1.10 多聚苷脲	34
2.2 普通瓜环的合成	35
2.2.1 普通瓜环形成机理	35
2.2.2 普通瓜环合成及产物分布的影响因素	39
2.2.3 普通瓜环混合物的分离提纯	41
2.2.4 普通瓜环的基本物理化学性质	42
2.2.5 更大的普通瓜环的合成探讨	44
2.3 反式瓜环、错位瓜环的合成	45
2.3.1 反式瓜环的合成	45
2.3.2 错位瓜环的合成	46
2.4 有机基团取代瓜环的合成	47
2.4.1 双甲基取代瓜环的合成	48
2.4.2 单甲基取代瓜环的合成	53
2.4.3 环己基取代瓜环的合成	55

2.4.4 环戊基取代瓜环的合成	57
2.4.5 其他有机基团取代瓜环的合成	57
2.4.6 胍基取代有机基团对合成瓜环及瓜环聚合度的影响	57
2.5 羟基瓜环的合成	59
2.6 瓜环类似物的合成	60
2.7 半瓜环的合成	63
2.8 <i>N</i> -取代胍瓜环的合成	65
2.9 其他瓜环的合成	66
参考文献	66
第3章 瓜环主客体化学的研究方法及典型主客体化学研究	72
3.1 瓜环主客体化学的研究方法	72
3.1.1 X射线衍射法	73
3.1.2 核磁共振谱法	82
3.1.3 紫外-可见吸收光谱法	95
3.1.4 荧光光谱法	102
3.1.5 等温滴定量热法	105
3.1.6 质谱法	108
3.1.7 理论计算方法	110
3.1.8 电化学方法	115
3.1.9 电子顺磁共振谱法	121
3.1.10 热分析法	124
3.1.11 总有机碳测量分析法	128
3.1.12 流体室温磷光光谱法	130
3.1.13 表面张力法	133
3.1.14 原子力显微法	136
3.1.15 X射线吸收光谱法	136
3.1.16 热力学分析法	139
3.2 典型瓜环主客体化学研究	140
3.2.1 pK_a 的漂移	140
3.2.2 pH 响应的主客体配合物	148
3.2.3 瓜环与长链客体的主客体化学	153
3.2.4 瓜环聚合物的主客体化学	159
3.2.5 瓜环包结离子的主客体化学	181
3.2.6 瓜环端口的主客体化学	186
3.2.7 客体竞争与协同的瓜环主客体化学	193

3.2.8 具有特殊性质的瓜环主客体	211
3.2.9 混合主体化合物的主客体化学	269
3.2.10 瓜环基轮烷	274
3.2.11 瓜环主客体化学中的自分类	276
3.2.12 涉及瓜环的催化反应	278
3.2.13 瓜环与药物的主客体化学	293
3.2.14 瓜环主客体在生物化学中的应用	308
参考文献	321
第4章 瓜环的配位化学	357
4.1 胍-金属离子配位化学	357
4.2 瓜环-金属离子配位化学	357
4.2.1 单晶 X 射线衍射法研究瓜环-金属离子配位作用	358
4.2.2 溶液中瓜环-金属离子配位作用的研究	384
4.3 瓜环-金属水合物或配合物的相互作用及其超分子自组装	392
4.4 瓜环与簇合物和杂多酸的相互作用及其超分子自组装	399
4.4.1 瓜环与三核缺损四方体阳离子簇合物的相互作用及其超分子 自组装	399
4.4.2 瓜环与多酸及杂多酸簇合物的相互作用及其超分子自组装	408
4.5 瓜环与小分子阴离子的相互作用及其超分子自组装	415
4.6 瓜环与纳米金属(或其氧化物)的相互作用及其超分子自组装	418
4.7 瓜环-阳离子水簇的相互作用	422
参考文献	423
第5章 瓜环的主客体/配位化学	430
5.1 瓜环主客体的配位化学	430
5.2 瓜环金属配合物的主客体化学	453
参考文献	461

第 1 章 概 述

1.1 瓜环的发现与发展

1905 年 Behrend 等将胍脒与甲醛混合后在无机酸介质中合成得到一种白色固体状物质,由于该物质不溶于水及有机溶剂,仅能溶于甲酸、较浓的盐酸、硫酸等,对其性质的研究几乎一直被搁置^[1]。直到 1981 年,Mock 研究组在钙离子存在的硫酸溶液中,得到了该物质与钙离子形成的配合物晶体,通过对晶体的结构测定,才认清该物质的结构是由 12 个亚甲基桥联 6 个胍脒单体构成^[2]。其结构特点是具有一中空的环境,而两端口则分布着极性的羰基氧原子(图 1-1)。Mock 根据系统命名法对其进行命名,得到了一个非常复杂的名称:dodecahydro-1*H*,4*H*,14*H*,17*H*-2,16;3,15-dimethano-5*H*,6*H*,7*H*,8*H*,9*H*,10*H*,11*H*,12*H*,13*H*,18*H*,19*H*,20*H*,21*H*,22*H*,23*H*,24*H*,25*H*,26*H*-2,3,4*a*,5*a*,6*a*,7*a*,8*a*,9*a*,10*a*,11*a*,12*a*,13*a*,15,16,17*a*,18*a*,19*a*,20*a*,21*a*,22*a*,23*a*,24*a*,25*a*,26*a*-tetracosazabispentaleno[1''',6''':5'',6'',7'']cycloocta[1'',2'',3':3',4']pentaleno(1',6':5,6,7)cycloocta(1,2,3-*gh*:1',2',3'-*g'h'*)cycloocta(1,2,3-*cd*:5,6,7-*c'd'*)dipentalene-1,4,6,8,10,12,14,17,19,21,23,25-dodecone^[2];南开大学刘育教授在一篇综述中采用类似环糊精的系统命名法也对该化合物进行命名:1,3,5,7,10,12,14,16,19,21,23,25,28,30,32,34,37,39,41,43,46,48,50,52-二十四氮杂十九环[41.11.1.1^{17,19}.1^{10,52}.1^{16,28}.1^{25,37}.1^{34,36}.0^{3,53}.0^{5,9}.0^{8,12}.0^{14,18}.0^{17,21}.0^{23,27}.0^{26,30}.0^{32,36}.0^{35,39}.0^{41,45}.0^{44,48}.0^{50,54}]六十烷-22,6,11,15,20,24,29,33,38,42,47,51-十二酮^[3]。

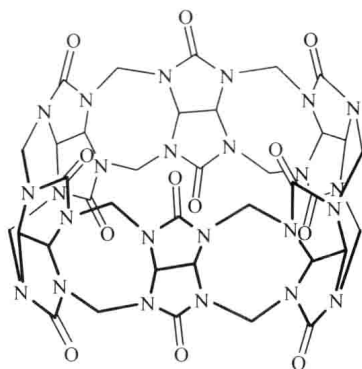


图 1-1 cucurbituril 的结构示意图

显然,这样的命名使用起来非常不方便。因此 Mock 等根据这一化合物的结构特征给出了 cucurbituril 的俗名,缘由是该化合物整体形状很像南瓜,而其构成单体昔脲整体形状很像葫芦,南瓜和葫芦均属葫芦目葫芦科,其拉丁名为 *cucurbita*,又由于合成昔脲时使用了尿素(urea),故其俗名采用了两者结合的方式。在 1981~2000 年间,所有涉及 cucurbituril 的研究论文或专利申请中均使用这一俗名全称表示该化合物。直到 2000 年,韩国学者 Kim 教授以及澳大利亚学者 Day 博士的研究组几乎同时分别获得了 cucurbituril 的系列同系物^[4,5],它们与 cucurbituril 的差异在于分子中桥联亚甲基桥联了多少昔脲单体,如由 10 个亚甲基桥联 5 个昔脲单体构成的目前已经报道的最小的家族成员,记为 cucurbit[5]uril;相应的由 14、16、20 个亚甲基桥联 7、8、10 个昔脲单体则构成 cucurbit[7]uril、cucurbit[8]uril、cucurbit[10]uril^[6],共五个同系物。与此同时也开始有了它们各自的英文名称缩写。Kim 教授采用类似环糊精俗名的方法,取 cucurbituril 中字母 C 与 B 作为缩写字母,以 n 表示同系物的聚合度,等于其中含昔脲的数目,记为 CB[n];Day 博士则以 cucurbituril 英文发音的第一个音节 Q 表示,记为 Q[n]。目前这两种表示方法国际上均在使用。国内学者对 cucurbituril 及其同系物也给予了中文的俗名。因 cucurbituril 整体形状很像南瓜,笔者所在的实验室将 cucurbituril 简称为瓜环,对其同系物则分别称为五元瓜环、六元瓜环等;南开大学刘育教授研究组则根据构成 cucurbituril 单体昔脲形似葫芦,将其简称为葫芦脲,对其同系物则分别称为葫芦[5]脲、葫芦[6]脲等。本书中笔者采用瓜环以及 Q[n]进行表述。

根据 SinFinder Scholar 以“cucurbiturils”为主题,时间截止到 2011 年 12 月的查询结果显示,1981 年 Mock 研究组确定并报道了 cucurbituril 或 cucurbit[6]uril,即六元瓜环的结构,开启了围绕六元瓜环(Q[6])为主体的瓜环化学的研究阶段。在最初 15 年间(1981~1995 年)约 30 篇(项)有关六元瓜环的研究论文或专利申请中,主要是美国学者 Mock 教授的研究组关于六元瓜环与一些小分子有机胺盐的主客体化学研究^[7-11],特别是该研究组在 1983 年首先发现了六元瓜环具有环化催化功能^[12,13];稍后主要为德国学者 Buschmann 教授等研究组进行的有关六元瓜环与有机染料的主客体化学研究、六元瓜环与金属离子配位化学研究及相关的专利申请^[14-28]。应当说,在瓜环化学发展的第一阶段后期(1996~2000 年),由于韩国学者 Kim 教授研究组的加入,进一步丰富了简单瓜环主客体化学研究的内容^[29-31],同时 Buschmann 等研究组在研究六元瓜环与小分子有机胺、氨基酸以及多肽相互作用的基础上,还比较了诸如冠醚、杯芳烃等其他大环化合物与这些有机小分子相互作用的差异^[32],这些研究结果促使瓜环化学研究从简单的主客体化学或配位化学向瓜环的超分子自组装构筑研究延伸。Kim 研究组在 1996~2000 年间,获得并报道了一系列瓜环基多维、多层次超分子自组装实体,开辟了一个以瓜环作为构筑基元的功能材料的合成及性质研究方向^[33-39]。2000 年,俄罗斯学者

Fedin 教授的研究组也开始开展了六元瓜环与金属离子及其配合物或簇化化合物的配位化学研究^[40-44]。在 1996~2000 年,与六元瓜环相关的瓜环化学的研究论文或专利申请或会议论文迅速增至约 60 篇(项),是此前 15 年总和的两倍。

2000 年 Kim 教授以及 Day 博士的研究组各自同时获得了 cucurbituril 的系列同系物,并分别以研究论文和专利申请的形式报道了他们的研究成果^[4,5],同时也开启了瓜环化学的第二个发展高潮。在瓜环化学发展史的 30 余年中,在 2001~2011 年的第三个 10 年间,瓜环化学在瓜环的合成、瓜环的主客体化学、瓜环的配位化学几个方面都得到长足的进展。截至 2011 年 12 月,相关的研究论文或专利申请或会议论文数达到约 1200 篇(项),其中瓜环的合成、瓜环的主客体化学、瓜环的配位化学所占比例分别约为 6%、75%及 19%。

在瓜环的合成方面,除了系列普通瓜环的报道^[4,5],2001 年 Kim 研究组报道了能溶于甲醇、乙醇等有机溶剂的环己基取代瓜环,由此改变了人们关于瓜环不溶于有机溶剂的认识^[45];2002 年 Day 研究组报道了瓜环同系物家族中最大成员——十元瓜环(Q[10])^[6];特别是 2003 年 Kim 研究组报道的羟基取代瓜环改变了人们关于瓜环高度化学稳定、不能进行修饰的认识,使瓜环可类似于环糊精进行改性和修饰^[46]。为此,Kim 研究组专门对这类瓜环及其应用前景进行了展望^[47]。另外,一系列有机基团取代瓜环^[48-51]、瓜环类似物^[52-54]、半瓜环^[55]、反式瓜环^[56]、错位瓜环^[57,58]、竹节瓜环^[59]的报道不仅丰富壮大了瓜环家族,也解决了瓜环在溶解性和修饰性方面的问题。

在瓜环的主客体化学方面,借鉴瓜环化学发展初期对六元瓜环主客体化学研究的经验和积累,瓜环的主客体化学不仅在研究手段和方法上日趋完善,所涉及的研究领域也越来越广泛。瓜环化学的研究方法包括:紫外-可见吸收光谱法、荧光光谱法、核磁共振谱法(¹H 核磁共振谱法、¹³C 核磁共振谱法、二维磁共振谱法,特别是空间相关的 Noesy 或 Roesy 以及 PGSE 方法)、恒温量热法、质谱法、理论计算方法、晶体化学分析方法(单晶 X 射线衍射分析法、粉末 X 射线衍射分析法)、电化学(循环伏安法、差示脉冲伏安法、电导法)、顺磁共振谱法、热分析法(差热法、热重法)、总有机碳(TOC)分析方法、脉冲吸收光谱法、热力学法、室温磷光光谱分析法、原子力显微法、X 射线吸收光谱分析法、表面张力法等。

瓜环的主客体化学也从瓜环化学开启初期探讨何种物质能与瓜环作用的简单主客体化学研究发展到特定领域的研究。瓜环的主客体化学涉及聚合物化学、药物化学、生物化学、生命科学、材料科学以及多种有机催化反应等,成为目前瓜环化学的主流研究内容(约占 75%)。这在瓜环化学发展的各个阶段和所涉及不同研究方向的相关研究论文和综述文章中展现得丰富多彩。早在 20 世纪 90 年代中期 Mock, Cintas, Buschmann 等研究组对六元瓜环的研究成果进行了全面评述,并对瓜环化学在分子识别、催化、分子开关、超分子自组装等方面进行了展望^[60-64]。

Nolte 在他的综述中,不仅介绍了以六元瓜环为构筑模块的瓜环基超分子自组装实体,还详细介绍了构筑瓜环的胍及其衍生物以及基于这些胍的超分子自组装构筑^[65]。Kim 研究组在瓜环同系物以及烷基取代瓜环出现后对这类新型大环化合物在主客体化学以及超分子化学领域的扩展进行了展望^[66,67]。此后,Gladfelter、Kim 等研究组对以瓜环类轮烷通过与金属配位构筑的多维、多层次超分子自组装实体进行了详细描述,并对其应用前景进行了展望^[39,68-72]。Buschmann、Jekel 等研究组在瓜环与多种染料物质的相互作用方面做了大量工作^[73-81],Nigam 研究组在对处理纺织工业废水的方法和技术的综合评述中,也对瓜环与染料类物质的相互作用进行了综合评述^[82]。2000 年后,瓜环同系物、衍生物、类似物的出现使瓜环化学的研究不仅向其纵深发展,也向广度延伸。德国学者 Nau 等在对大量有机胺盐客体与瓜环相互作用考察的基础上^[83-89],2006 年他们首次提出质子化有机胺稳定常数在与瓜环作用后产生 pK_a 移动的重要概念,这为准确描述瓜环与有机胺客体的相互作用奠定了理论基础^[90-99]。早在瓜环化学发展初期,Mock 研究组就发现了瓜环具有催化炔烃与叠氮化合物的环化反应功能^[12,13],Maseras 和他的合作者利用理论研究方法对其进行了详细描述^[100]。随着瓜环化学研究的不断发展,瓜环参与的催化反应也由单纯环化到利用瓜环的催化环化功能合成一系列多聚轮烷或一维聚合物^[11,101-104]。土耳其学者 Tuncel 博士专门对这类反应作了完整的综述^[105]。另外,利用七元瓜环、八元瓜环较大的空腔作为特殊的反应容器,对特定反应进行调控成为当前瓜环光催化研究主流,一系列不同类型的 $[2+2]$ 或 $[4+4]$ 立体选择性环化反应被多国学者研究报道^[106-124]。不仅如此,一系列新型的瓜环催化反应类型也在不断被发现和报道^[125-134],更加丰富了瓜环在催化领域的研究内容和扩大了瓜环在催化领域的发展前景。随着瓜环主客体化学研究的深入发展,早期利用瓜环对染料污染物处理的研究^[20,73,78-80,134,135]或利用客体荧光性质对主客体相互作用的研究^[136-151],逐步转向对其荧光特性的开发研究及其应用前景的探索^[144,152-156]。早期基本的瓜环主客体相互作用研究已应用于瓜环参与的聚合物合成或性质改良,如前面已提及的瓜环催化炔烃与叠氮化合物的环化反应合成多聚轮烷或一维聚合物^[11,101-105],或通过与线性聚合物形成多聚轮烷等一系列改性的聚合物^[157-161]。选择特殊的客体,如药物,通过与瓜环的作用,其稳定性、溶解性、细胞毒性等可能产生戏剧性的变化^[162-167],药物与瓜环作用在药物传递、缓释以及药物分析方面也有可能得到实际应用^[126,168-188]。关于瓜环的主客体化学的内容还有很多,涉及面也很广,我们将在以后的章节较详细地介绍。

在瓜环的配位化学方面,Fedin、Kim 的研究组报道了大量以六元瓜环为主,其他瓜环为辅的与多种金属离子,如碱金属、碱土金属、过渡金属及其水合物、多金属钼、钨的氧硫族化合物的配合物、加合物及其相应的超分子自组装结构^[189-216],极大地丰富了瓜环配位化学的研究内容。法国学者 Thuery 报道了一系列铈酰

(UO_2)与多种瓜环的配位作用以及自组装超分子实体的构筑^[217-223]。笔者所在研究组近年来也报道了一系列多种瓜环与多种金属离子发生直接配位作用而构筑成多维多层次超分子自组装实体^[224-227]。瓜环的配位化学已经从简单考察瓜环与金属离子及其配合物或簇化合物的相互作用发展为有意识地设计、调剂、诱导和控制瓜环与金属离子及其配合物或簇化合物超分子自组装的构筑,使瓜环的配位化学成为瓜环化学发展的新的增长点。

1.2 瓜环化学研究分类

瓜环(cucurbit[n]uril, $\text{Q}[n]$)是超分子化学中主体化合物的后起之秀(图 1-2),随着 1981 年瓜环家族第一个成员六元瓜环($\text{Q}[6]$)的结构被确定,以及瓜环同系物、衍生物、类似物的不断推出,瓜环化学,特别是在超分子自组装领域的研究取得了令人瞩目的进展。由于瓜环化学所涉及的研究领域十分广泛,学科间相互交叉和交融,要清晰地对瓜环化学研究进行分类,是一件比较困难的事情。

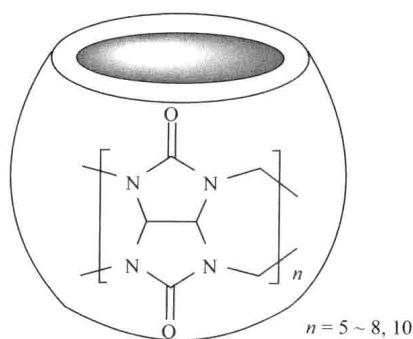


图 1-2 普通瓜环的结构示意图

瓜环具有疏水性空腔和极性羰基修饰端口的特点,使其不仅具有主体分子功能,能包结结构、尺寸合适的有机分子,形成特有的瓜环主客体化学;也可作为配体分子,与金属离子及其配合物或簇合物配位,形成特有的瓜环配位化学。近年来还发现,在瓜环-金属体系中引入合适的有机分子或在瓜环-客体分子体系中引入金属离子,可得到特殊的具有特异性能的超分子自组装实体。为简便起见,这里不妨称之为瓜环-客体的配位化学或瓜环-金属的主客体化学(图 1-3)。

笔者将以图 1-3 的分类路线,即瓜环的主客体化学,瓜环的配位化学,瓜环主客体-配位化学,加之瓜环合成四大部分进行介绍。在瓜环与瓜环化学概述之后,首先介绍瓜环及其合成,其次是瓜环的主客体化学,再就是瓜环的配位化学,最后介绍瓜环主客体-配位化学。

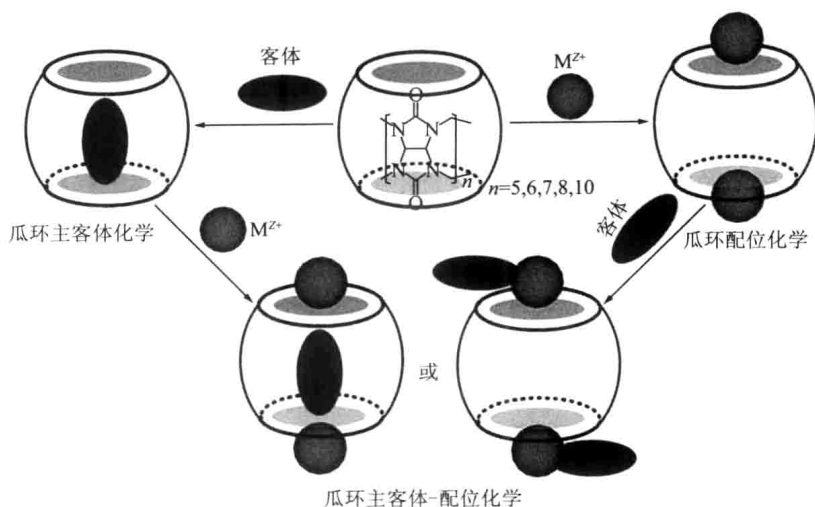


图 1-3 瓜环化学分类简图

参 考 文 献

- [1] Behrend R, Meyer E, Rusche F. Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen hochschule hannover. Liebigs Ann Chem, 1905, 339: 1-37.
- [2] Freeman W A, Mock W L, Shih N Y. Cucurbituril. J Am Chem Soc, 1981, 103(24): 7367-7368.
- [3] 韩宝航, 刘育. 葫芦脲: 分子识别与组装. 有机化学, 2003, 23(2): 139-149.
- [4] Kim J, Jung I S, Kim S Y, et al. New cucurbituril homologues: Syntheses, isolation, characterization, and X-ray crystal structures of cucurbit[*n*]uril (*n*=5, 7, and 8). J Am Chem Soc, 2000, 122(3): 540-541.
- [5] Day A I, Arnold A P. Method for synthesis cucurbiturils. WO: 0068232, 2000.
- [6] Day A I, Blanch R J, Arnold A P, et al. A cucurbituril-based gyroscane: A new supramolecular form. Angew Chem Int Ed, 2002, 41(2): 275-277.
- [7] Mock W L, Shih N Y. Host-guest binding capacity of cucurbituril. J Org Chem, 1983, 48(20): 3618-3619.
- [8] Mock W L, Shih N Y. Structure and selectivity in host-guest complexes of cucurbituril. J Org Chem, 1986, 51(23): 4440-4446.
- [9] Mock W L, Shih N Y. Organic ligand-receptor interactions between cucurbituril and alkylammonium ions. J Am Chem Soc, 1988, 110(14): 4706-4710.
- [10] Mock W L, Shih N Y. Dynamics of molecular recognition involving cucurbituril. J Am Chem Soc, 1989, 111(7): 2697-2699.
- [11] Mock W L, Pierpont J. A cucurbituril-based molecular switch. Chem Commun, 1990, (21): 1509-1511.
- [12] Mock W L, Irra T A, Wepsiec J P, et al. Cycloaddition induced by cucurbituril. A case of Pauling principle catalysis. J Org Chem, 1983, 48(20): 3619-3620.
- [13] Mock W L, Irra T A, Wepsiec J P, et al. Catalysis by cucurbituril. The significance of bound-substrate destabilization for induced triazole formation. J Org Chem, 1989, 54(22): 5302-5308.

-
- [14] Buschmann H J, Fink H. Removal of organic and inorganic compounds from process waters, especially dyes and metals in the textile industry. *Ger Offen*, 1990; 10.
- [15] Buschmann H J, Gardberg A, Schollmeyer E. Dye removal from textile wastewater by formation of dye inclusion compounds. Part 1. Removal of reactive dyes and their hydrolizates. *Textilveredlung*, 1991, 26(5); 153-157.
- [16] Buschmann H J, Rader D, Schollmeyer E. Dye removal from textile wastewater by formation of dye inclusion compounds. Part 2. Removal of direct dyes. *Textilveredlung*, 1991, 26(5); 157-160.
- [17] Buschmann H J, Gardberg A, Rader D, et al. Dye removal from textile wastewater by formation of dye inclusion compounds. Part 3. Use of solid ligands. *Textilveredlung*, 1991, 26(5); 160-162.
- [18] Buschmann H J. Novel host-guest mechanism. Precipitation of many organic molecules from aqueous solution. *Werkstofforsch Dresden* 4th, 1989; 114-122.
- [19] Buschmann H J, Schollmeyer E. Decoloring of wastewaters from textile industry via molecular bonding. *WLB, Wasser, Luft und Boden*, 1991, 35(11/12); 40-41.
- [20] Buschmann H J, Schollmeyer E. Stabilization of dyes against hydrolytic decomposition by the formation of inclusion compounds. *J Incl Phenom Macro Chem*, 1992, 14(2); 91-99.
- [21] Buschmann H J, Carvalho C, Driessen U, et al. The decolorization of textile wastewater by formation of dye inclusion compounds. Part 4. Removal of acid dyes. *Textilveredlung*, 1993, 28(6); 176-179.
- [22] Buschmann H J, Gardberg A, Rader D, et al. The decolorization of textile wastewater by formation of dye inclusion compounds. Part 5. Influence of textile auxiliaries. *Textilveredlung*, 1993, 28(6); 179-182.
- [23] Buschmann H J, Schollmeyer E. Decolorization of textile wastewater by formation of dye inclusion compounds. Part 6. Investigations of industrial wastewaters and regeneration of the complexing agents. *Textilveredlung*, 1994, 29(3); 58-60.
- [24] Buschmann H J, Jonas C, Saus W. Removal of organic compounds such as dyes from wastewaters. *Ger Offen*, 1995; 7.
- [25] Buschmann H J, Cleve E, Schollmeyer E. Cucurbituril as a ligand for the complexation of cations in aqueous solutions. *Inorg Chim Acta*, 1992, 193(1); 93-97.
- [26] Buschmann H J, Schollmeyer E. Removal of dichromate and chromate from solutions by complexation. *WLB, Wasser, Luft Boden*, 1993, 37(4); 50-51.
- [27] Buschmann H J, Schollmeyer E. Decreasing the concentration of heavy metals in wastewater from textile finishing operations. *Textilveredlung*, 1993, 28(6); 182-184.
- [28] Buschmann H J. Selective removal of dyes and heavy metals from wastewaters of the textile industry. *Vom Wasser*, 1995, 84; 263-269.
- [29] Jeon Y M, Whang D, Kim J, et al. A simple construction of a rotaxane and pseudorotaxane; Syntheses and X-ray crystal structures of cucurbituril threaded on substituted spermine. *Chem Lett*, 1996, (7); 503-504.
- [30] Jeon Y M, Kim J, Whang D, et al. Molecular container assembly capable of controlling binding and release of its guest molecules; Reversible encapsulation of organic molecules in sodium ion complexed cucurbituril. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(40); 9790-9791.
- [31] Whang D, Heo J, Park J H, et al. A molecular bowl with metal ion as bottom; Reversible inclusion of organic molecules in cesium ion complexed cucurbituril. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37(1/2); 78-80.

- [32] Buschmann H J, Mutihac L, Jansen K. Complexation of some amine compounds by macrocyclic receptors. *J Incl Phenom Macro Chem*, 2001, 39(1-2): 1-11.
- [33] Whang D, Jeon Y M, Heo J, et al. Self-assembly of a polyrotaxane containing a cyclic "bead" in every structural unit in the solid state; Cucurbituril molecules threaded on a one-dimensional coordination polymer. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(45): 11333-11334.
- [34] Whang D, Kim K. Polycatenated two-dimensional polyrotaxane net. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(2): 451-452.
- [35] Whang D, Heo J, Kim C A, et al. Helical polyrotaxane; Cucurbituril "beads" threaded onto a helical one-dimensional coordination polymer. *Chem Commun*, 1997, (24): 2361-2362.
- [36] Whang D, Park K M, Heo J, et al. Molecular necklace: Quantitative self-assembly of a cyclic oligorotaxane from nine molecules. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(19): 4899-4900.
- [37] Roh S G, Park K M, Park G J, et al. Synthesis of a five-membered molecular necklace: A 2+2 approach. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(5): 638-641.
- [38] Heo J, Kim S Y, Whang D, et al. Shape-induced, hexagonal, open frameworks; Rubidium ion complexed cucurbituril. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(5): 641-643.
- [39] Park K M, Heo J, Roh S G, et al. Self-assembly of interlocked structures; Rotaxanes, polyrotaxanes and molecular necklaces. *Mol Cryst Liq Cryst Sci Technol Sect A*, 1999, 327: 65-70.
- [40] Fedin V P, Virovets A V, Sokolov M N, et al. Supramolecular assemblies based on cucurbituril adducts of hydrogen-bonded molybdenum and tungsten incomplete cuboidal aqua complexes. *Inorg Chem*, 2000, 39(10): 2227-2230.
- [41] Sokolov M N, Virovets A V, Dybtsev D N, et al. Metal incorporation into and dimerization of M_3E_4 clusters ($M=Mo, W$; $E=S, Se$) in supramolecular assemblies with cucurbituril; A molecular model of intercalation. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(9): 1659-1661.
- [42] Fedin V P, Virovets A V, Dybtsev D N, et al. A supramolecular approach to the crystallization of chalcogenido bridged cluster aqua ions; synthesis and structure of a cucurbituril adduct of the di- μ -disulfido $Nb(IV)_2$ aqua ion $[Nb_2(\mu-S_2)_2(H_2O)_8]^{4+}$. *Inorg Chim Acta* 2000, 304(2): 301-304.
- [43] Dybtsev D N, Gerasko O A, Virovets A V, et al. Unexpected guest-controlled formation of two-layered structure in supramolecular adduct of $[W_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ and cucurbituril. *Inorg Chem Commun*, 2000, 3(7): 345-349.
- [44] Geras'ko O A, Virovets A V, Dybtsev D N, et al. Crystal structure of a supramolecular cluster adduct with cucurbituril, $(H_3O)_4[W_3S_7Cl_6]_2(C_{36}N_{24}O_{12}H_{36}) \cdot 8H_2O$. *Russ J Coord Chem*, 2000, 26(7): 478-481.
- [45] Zhao J Z, Kim H J, Oh J, et al. Cucurbit[n]uril derivatives soluble in water and organic solvents. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(22): 4233-4235.
- [46] Jon S Y, Selvapalam N, Oh D H, et al. Facile synthesis of cucurbit[n]uril derivatives via direct functionalization; Expanding utilization of cucurbit[n]uril. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(34): 10186-10187.
- [47] Kim K, Selvapalam N, Ko Y H, et al. Functionalized cucurbiturils and their applications. *Chem Soc Rev*, 2007, 36(2): 267-279.
- [48] Day A I, Arnold A P, Blanch R J. A method for synthesizing partially substituted cucurbit[n]uril. *Molecules*, 2003, 8(1): 74-84.
- [49] Isobe H, Sato S, Nakamura E. Synthesis of disubstituted cucurbit[6]uril and its rotaxane derivative. *Org Lett*,

- 2002, 4(8): 1287-1289.
- [50] Zhao Y J, Xue S F, Zhu Q J, et al. Synthesis of a symmetrical tetrasubstituted cucurbit[6]uril and its host-guest inclusion complex with 2,2'-bipyridine. *Chin Sci Bull*, 2004, 49(11): 1111-1116.
- [51] Zheng L M, Zhu J N, Zhang Y Q, et al. Opposing substitution in cucurbit[6]urils forms ellipsoid cavities: The symmetrical dicyclohexanocucurbit[6]uril is no exception highlighted by inclusion and exclusion complexes. *Supramol Chem*, 2008, 20(8): 709-716.
- [52] Huang W H, Zavalij P Y, Isaacs L. Folding of long-chain alkanediammonium ions promoted by a cucurbituril derivative. *Org Lett*, 2008, 10(12): 2577-2580.
- [53] Wagner B D, Boland P G, Lagona J, et al. A cucurbit[6]uril analogue: Host properties monitored by fluorescence spectroscopy. *J Phy Chem B*, 2005, 109(16): 7686-7691.
- [54] Lagona J, Fettingner J C, Isaacs L. Cucurbit[*n*]uril analogues: Synthetic and mechanistic studies. *J Org Chem*, 2005, 70(25): 10381-10392.
- [55] Miyahara Y, Goto K, Oka M, et al. Remarkably facile ring-size control in macrocyclization: Synthesis of hemicucurbit[6]uril and hemicucurbit[12]uril. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 5019-5022.
- [56] Isaacs L, Park S K, Liu S M, et al. The inverted cucurbit[*n*]uril family. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(51): 18000-18001.
- [57] Huang W H, Liu S M, Zavalij P Y, et al. Nor-seco-cucurbit[10]uril exhibits homotropic allostereism. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(46): 14744-14745.
- [58] Huang W H, Zavalij P Y, Isaacs L. Chiral recognition inside a chiral cucurbituril. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(39): 7425-7427.
- [59] Svec J, Necas M, Sindelar V. Bambus[6]uril. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(13): 2378-2381.
- [60] Cintas P. Cucurbituril: Supramolecular perspectives for an old ligand. *J Incl Phenom Macro Chem*, 1994, 17(3): 205-220.
- [61] Mock W L. Cucurbituril. *Top Curr Chem*, 1995, 175: 1-24.
- [62] Mock W L. Cucurbituril. *Supramol Chem*, 1996, 2: 477-493.
- [63] Buschmann H J. Cucurbituril complexes with dyes and other organic molecules. *Biol Abwasserreinig*, 1997, 9: 101-129.
- [64] 张来新, 张辉, 赵卫星, 等. 蓬勃发展的瓜环化学. *化学工程师*, 2011, 25(4): 33-36.
- [65] Elemans J A A W, Rowan A E, Nolte R J M. Self-assembled architectures from glycoluril. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39(10): 3419-3428.
- [66] Lee J W, Samal S, Selvapalam N, et al. Cucurbituril homologues and derivatives: New opportunities in supramolecular chemistry. *Acc Chem Res*, 2003, 36(811): 621-630.
- [67] Kim K, Selvapalam N, Oh D H. Cucurbiturils-a new family of host molecules. *J Inc Phenom Macro Chem*, 2004, 50(1-2): 31-36.
- [68] Gladfelter W L. Polycatenated two-dimensional polyrotaxane net. *Univ Minnesota. MN, USA. Chemtracts*, 1997, 10(5): 363-365.
- [69] Kim K. Self-assembly of interlocked structures with cucurbituril, metal ions and metal complexes. *Supramol Chem*, 1999, 5: 371-402.
- [70] Heo J, Kim S Y, Roh S G, et al. Self-assembly of interlocked structures and open framework materials using coordination bonds. *Mol Cryst Liq Cryst*, 2000, 342: 29-38.
- [71] Kim K. Mechanically interlocked molecules incorporating cucurbituril and their supramolecular assem-