

八元瓜环与 1,7-二(2-苯并咪唑)-庚烷的超分子自组装

易君明^{a,b} 肖欣^a 张云黔^a 薛赛凤^a 陶朱^{*,a} 张建新^{*,c}

(^a 贵州大学贵州省大环化学及超分子化学重点实验室 贵阳 550025)

(^b 兴义民族师范学院生物与化学学院 兴义 562409)

(^c 中国科学院贵州省天然产物化学重点实验室 贵阳 550002)

摘要 以氯化 1,7-二(2-苯并咪唑)-庚烷(SBHt)为客体, 八元瓜环(Q[8])为主体, 利用 ¹H NMR 技术、动态光散射实验、荧光发射光谱、紫外吸收光谱详细探索了其在溶液中的相互作用、超分子自组装过程及作用模式. 首先考察了八元瓜环对客体 pKa 的影响, 确定了研究主客体相互作用的条件, 并详细探索了主客体的超分子自组装过程及作用模式. 主体 Q[8]与客体 SBHt 相互作用的 ¹H NMR 谱图表明, 主客体相互作用自组装形成 1 : 1 超分子聚合物. 这一推断得到动态光散射实验、紫外吸收光谱、荧光发射光谱测定结果的证实, 并通过紫外吸收光谱、荧光发射光谱确定其表观稳定常数分别为 2.79×10^5 L/mol 及 2.48×10^5 L/mol. 而晶体结构测定表明主体 Q[8]与客体 SBHt 自组装形成 1 : 2 的简单包结配合物. 导致 Q[8]与 SBHt 在溶液中和固体状态下形成不同自组装结构可能源于瓜环的外壁作用与包结作用竞争所致.

关键词 八元瓜环; 氯化 1,7-二(2-苯并咪唑)-庚烷; 主客体相互作用; pKa 移动; 超分子组装

Supramolecular Self-Assembly of Cucurbit[8]uril with 2,2'-(Heptane-1,7-dily) Dibenzenimidazolium Chloride

Yi, Junming^{a,b} Xiao, Xin^a Zhang, Yunqian^a Xue, Saifeng^a
Tao, Zhu^{*,a} Zhang, Jianxin^{*,c}

(^a Key Laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry of Guizhou Province, Guizhou University, Guiyang 550025)

(^b College of Biology and Chemistry, Xingyi Normal University for Nationalities, Xingyi 562409)

(^c The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract The interaction and corresponding supramolecular self-assembly of cucurbit[8]uril (Q[8]) with 2,2'-(heptane-1,7-dily)dibenzenimidazolium chloride (SBHt) in solutions were investigated by means of ¹H NMR spectroscopy, dynamic light scattering (DLS), ultraviolet absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy in details. The pKa shift of guest in the presence of Q[8] was first investigated in order to decide the pH of medium condition for investigation of interaction and corresponding supramolecular self-assembly of related host and guest. ¹H NMR analysis revealed that the proton resonances of the aromatic ring move upfield of the unbound SBHt proton resonances, while the proton resonances of the alkyl chain move downfield of the unbound SBHt proton resonances, suggesting that interaction of Q[8] with SBHt could result in the formation of supramolecular polymer, and this suggestion was further confirmed by dynamic light scattering (DLS), ultraviolet absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy technologies. The average radius of the aggregates in the aqueous solution of Q[8]-SBHt is revealed to be over 100 nm. This gives an unambiguous evidence for the formation of a supramolecular architecture among Q[8] and SBHt. Moreover, the observed stability constants of Q[8]/SBHt host-guest complex were obtained by ultraviolet absorption spectroscopy, fluorescence spectroscopy technologies, they were 2.79×10^5 L/mol and 2.48×10^5 L/mol respectively. While the crystals structure analysis showed a simple 1 : 2 host-guest complex, which was different from that formed in solution. The competition of the outer-surface interaction of Q[n]s and the host-guest inclusion interaction could be the reason resulting in the formation of different self-assemblies of Q[8]/SBHt in solution and in solid state. In this particular case, the outer-surface interactions of Q[n]s include: 1) the C—H···π interaction between the waist methine groups or the bridged methylene groups on the outer surface of Q[8] molecule and the aromatic moiety in SBHt; 2) π···π stacking between portal carbonyl and the aromatic moiety in SBHt; moreover, 3) the unusual hydrogen bonding between the portal carbonyl oxygen of a Q[8] molecule and the waist methine groups or the bridged methylene groups from neighboring Q[8] molecule.

Keywords cucurbit[8]uril; 2,2'-(heptane-1,7-dily) dibenzenimidazolium chloride; pKa shift; host-guest interaction;

* E-mail: gzutao@263.net, zjx620@163.com

Received May 9, 2014; published June 7, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21272045), the Natural Science Foundation of the Department of Education of Guizhou Province (No. [2009]103) and the National Major Scientific Instruments Development Project (No. 2011YQ12003506).

项目受国家自然科学基金(No. 21272045)、贵州省教育厅自然科学基金(黔省专合字[2009]103 号)、国家重大仪器开发项目(No. 2011YQ12003506)资助.

1 引言

近年来,设计、合成特定结构的超分子自组装实体在纳米材料以及生命科学等领域具有重要的理论意义和广泛应用前景,已成为超分子化学领域的一项重要研究课题.瓜环(cucurbit[n]urils, Q[n]s, $n=5\sim 8, 10, 14$ 等)^[1~5],具有 n 个羰基修饰的亲水性端口及疏水性空腔的刚性结构,是继环糊精(cyclodextrin)、冠醚(crown ether)及杯芳烃(calixarene)之后发展起来的一类新型主体化合物,可以选择性地包结有机分子形成特定结构的超分子自组装实体,作为一种可能的药物载体,与药物相互作用可形成主客体包结配合物,从而增加药物的溶解度,增加药物的稳定性,延长药物半衰期限制副作用发生或降低毒副作用等.在药物载体、分子识别、超分子组装、分子器件、分子催化、超分子生物学或药物学及纳米科学等领域中备受关注^[6~15].

苯并咪唑类化合物具有广泛的生物活性,如抗癌、抗真菌、消炎、治疗低血糖和生理紊乱等,在药物化学中具有非常重要的意义,可用于模拟天然超氧化物歧化酶(SOD)的活性部位研究生物活性,用作环氧树脂固化剂、催化剂和某些金属的表面处理剂等.因此,关于苯并咪唑类化合物的合成与应用研究具有重要的理论价值和良好的应用前景^[16~18].苯并咪唑类化合物含氨基,瓜环与其作用可能导致其 pK_a 发生变化,进而引起其性质变化,有可能开发出苯并咪唑类化合物新的用途.

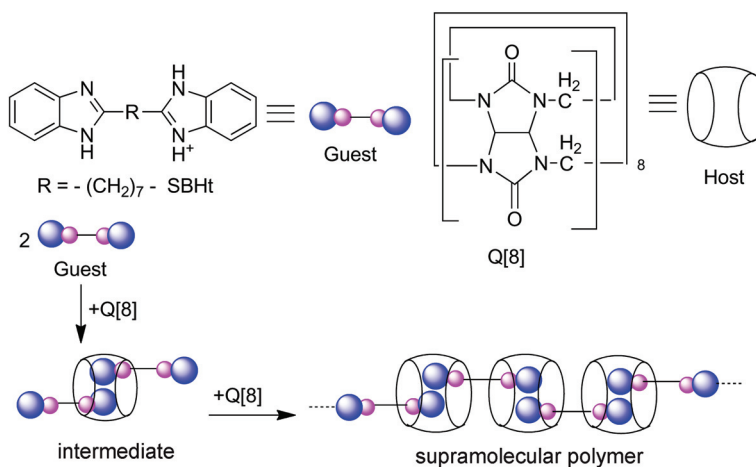
但是关于瓜环与苯并咪唑类化合物的自组装研究报道较少,为了了解八元瓜环(Q[8])与含双苯并咪唑类化合物^[15]的相互作用及其超分子自组装模式,本文选择 1,7-二(2-苯并咪唑)-庚烷(SBHt)为客体,研究 Q[8]与 SBHt 氯化物的相互作用(Scheme 1)^[19],考察了客体 pK_a

在瓜环存在条件下的变化、主客体作用体系的光谱学特性、主客体相互作用比例及其超分子自组装过程及模式、结构特征等,为苯并咪唑类化合物的应用研究提供理论依据和新的研究思路.不仅可考察客体 pK_a 在瓜环存在条件下的变化,由于 SBHt 含芳环,还可考察瓜环空腔对其包结作用,以及瓜环外壁与其发生的相互作用.另外,SBHt 氯化物含双苯并咪唑基^[20],通过研究 Q[8]与 SBHt 氯化物的相互作用,还可能对其超分子自组装聚合物的形成进行研究,为苯并咪唑类化合物的应用研究提供理论依据和新的研究思路.

2 结果与讨论

2.1 SBHt 与 Q[8]作用时 pK_a 的变化

对于含氮原子的客体分子,常因体系 pH 的变化而发生氮原子上的质子化或去质子化过程.客体分子与瓜环之间的相互作用是通过瓜环的疏水性空腔的包结作用、瓜环端口的离子-偶极作用以及瓜环端口羰基氧原子与客体分子氮原子上的质子之间可能形成的氢键共同作用的结果,有可能使客体分子的 pK_a 发生变化^[21,22].了解客体分子与瓜环作用时 pK_a 的变化,对了解客体分子究竟以何形式,质子化或非质子化形式与瓜环作用,从而准确反映客体分子与瓜环相互作用信息就显得尤为重要.另一方面,因为瓜环与客体的相互作用及其自组装体系的 pH 值的变化会影响客体分子的质子化反应,从而影响主-客体之间包结作用及自组装实体的稳定性,通常客体的 pK_a 值与相互作用后客体的 pK_a 值具有明显差异,有时甚至会改变主客体的包结模式^[23].为此,实验中首先测定了客体 SBHt 及其与 Q[8]作用体系(1:1)的吸光度~pH 变化曲线.由图 1 可见,客体($\lambda_{\max}=276$



图式 1 八元瓜环、氯化 1,7-二(2-苯并咪唑)-庚烷及其相互作用过程和作用模式

Scheme 1 The interaction process and models of host Q[8] with guest SBHt

nm)的 pK_a 为 5.5, 当 pH 值小于 4 时, 客体的紫外吸收强度没有明显变化, 此时客体完全发生了单质子化反应. 当 pH 值大于 7 时, 客体的紫外吸收强度不再发生明显变化, 此时客体完全发生了去质子化反应. 而客体 SBHt 在 pH 值 4 至 7 的区间里, 则是以质子化和非质子化两种形式共存于同一体系之中. 当 SBHt 与 Q[8] 作用后(物质的量为 1:1), 客体($\lambda_{\max}=276$ nm)的 pK_a 向高 pH 方向移动增至 8.0, 相对于游离客体的 pK_a 增大了 2.45 单位. 由图 1 可见, 与 Q[8] 作用后, SBHt 的单质子化以及去质子化的 pH 范围均向高 pH 方向移动, 分别移至 pH 约为 6 以及 10 左右, 而客体 SBHt 以质子化和非质子化两种形式共存于同一体系之中的 pH 值则变化为 6 至 11 的区间里. 实验表明, 在较低 pH 条件下, 主客体之间的相互作用形成包结配合物后, 瓜环空腔可包结客体的苯并咪唑基, 而客体上质子化的氮原子可与瓜环端口羰基氧原子形成氢键以及发生离子-偶极作用^[24], 要破坏已形成的氢键或离子-偶极作用, 则需要作用体系处于更高的 pH 值环境, 才有可能将与瓜环端口羰基氧作用的质子脱离主客体作用体系, 这也是为什么客体 SBHt 的 pK_a 向高 pH 移动的原因. 另一方面, 与 Q[8] 作用后, 客体 SBHt 的 pK_a 、单质子化以及去质子化存在区间的确定, 为进一步准确描述 SBHt 与 Q[8] 的相互作用以及超分子自组装过程和模式确定了实验条件. 实验中所有主客体研究均控制在 pH 为 4 的条件下开展, 以确保客体以单质子化的形式与 Q[8] 发生相互作用.

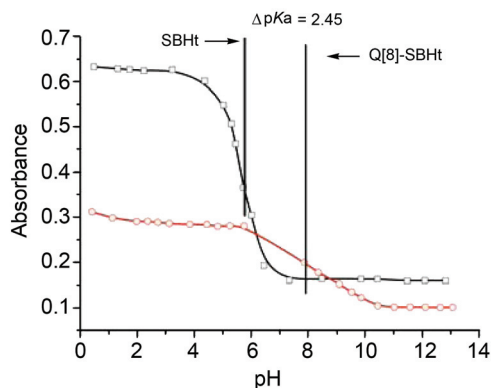


图 1 客体 SBHt 及 Q[8]/SBHt (1:1) 的吸光度($\lambda=276$ nm)随 pH 变化曲线

Figure 1 Comparison of the UV/vis absorption of SBHt and Q[8]/SBHt ($\lambda_{\max}=276$ nm, normalized) as a function of pH

2.2 Q[8]与 SBHt 的自组装 ^1H NMR 分析

通常, 瓜环与客体发生相互作用时, 被瓜环疏水性空腔包结的客体分子部分将受到屏蔽作用, 而位于端口的部分将受到去屏蔽作用, 客体分子所处的化学环境发生变化则将引起客体分子核磁共振峰的变化, 根据这些变化可以获取主客体相互作用及其自组装的相关信息. 图 2 为 Q[8]-SBHt 相互作用体系的 ^1H NMR 谱图, 其中图 2A 为客体 SBHt 的 ^1H NMR 谱图, 图 2B 为 Q[8] 与

SBHt 的物质的量之比为 1:1 时的 ^1H NMR 谱图. 比较图 A 与 B 图, 可以看出作用客体苯环上的 H^1 , H^2 质子共振峰向高场移动了 0.4~0.6 ppm, 可判断作用客体苯环处于八元瓜环空腔内而受到瓜环空腔屏蔽作用, 导致苯环上的质子峰均向高场移动. 另一方面, 烷基链上的质子共振峰均向低场移动, 其中 H^3 向低场移动约 0.8 ppm, H^4 向低场移动约 1.2 ppm, H^5 向低场移动约 1.6 ppm, 可判断客体分子烷基链均处于瓜环端口外侧, 受到瓜环端口羰基氧原子的去屏蔽作用而向低场移动. 由于 Q[8] 几乎不溶于水, 能在核磁共振谱图中观察到的 Q[8] 的质子共振峰一定来自于与客体相互作用形成可溶于水溶液的 Q[8]-SBHt 包结配合物. 从作用主客体相关质子的积分强度可知, 相互作用的主客体物质的量之比为 1:1. 另外, 图 2B 中 Q[8] 的质子共振峰型表明已经与客体相互作用的 Q[8] 分子仍然保持原有的对称性, 即 Q[8] 分子两端口处的化学环境是一致的.

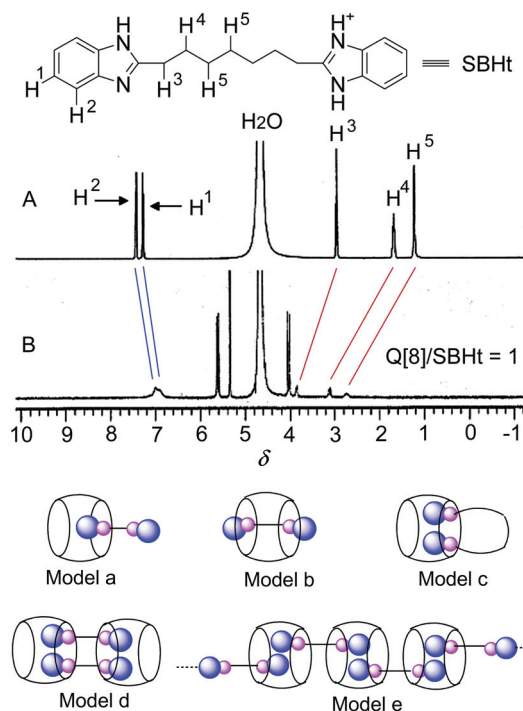


图 2 客体 SBHt 及其与 Q[8] 相互作用的 ^1H NMR 谱图 (400 MHz, D_2O) 以及可能的相互作用模式

Figure 2 ^1H NMR spectra (400 MHz, D_2O) of SBHt hydrochloride (2.0 mmol/L) in the absence (A) and presence of 1.0 equiv. of Q[8] (B) and possible interaction models

根据从上述 ^1H NMR 谱图得到的主客体相互作用的信息, 所能设计的简单主客体相互作用模式均不能完整地解释实验结果. 如若一个客体分子一端进入 Q[8] 分子的空腔(模式 a), 则其 ^1H NMR 谱图还应观察到一组向低场移动的芳环质子共振峰; 作用瓜环的两端口化学环境在此作用模式下是不对称的, 其 ^1H NMR 谱图应观察到 Q[8] 质子共振峰的分裂. 如若一个客体分子穿过

Q[8]分子的空腔形成模式 b 所示的作用模式, 则观察到的客体质子共振峰的化学位移应该刚好与实验结果相反, 即苯环上的质子共振峰向低场移动, 而烷基链上的质子共振峰向高场移动, 这显然也与实验结果不符. 我们曾验证过 Q[8]可同时包结两个苯并咪唑基^[24], 若客体两端芳环部分同时进入瓜环空腔而客体烷基链置于瓜环端口外侧的作用模式 c 存在, 似乎客体质子共振峰的化学位移以及主客体作用比例能够与实验结果相符, 但这样包结模式中 Q[8]两端口是不对称结构, 其桥联亚甲基质子共振峰应发生分裂, 这也与实验结果不符. 虽然模式 d 也可化简为主客体物质的量之比为 1:1, 客体质子共振峰的化学位移以及主客体作用比例能够与实验结果相符, Q[8]两端口应呈现对称结构, 这显然与实验结果不符.

近年来, 超分子聚合物研究逐渐引起各国研究者的重视^[25-35]. 在瓜环化学研究中, 剑桥大学 Scherman 博士的研究组与 2012 年发表了瓜环化学在 *Science* 上的第一篇研究论文, 就是以 Q[8]为媒介的超分子聚合物^[36], 从而开启了建立在瓜环主客体相互作用基础上的超分子聚合物研究, 其中清华大学的张希院士的研究团队近两年在这方面做了大量研究, 取得了一系列的研究成果^[37-41]. 其基本原理就是利用 Q[8]具有较大的空腔, 能同时包结不同客体分子的两个支链部分, 从而形成超分子聚合物. 受到这些研究成果的启发, 我们设计了如图式 1 所示一维超分子聚合物的作用模式 e, 即每个八元瓜环分子同时与两个客体分子的芳环部分相互作用, 而且每个客体分子的两端芳环部分同时与两个八元瓜环相互作用, 从而可能形成一维自组装超分子链. 于是所有 ¹H NMR 谱图获得的主客体相互作用的信息都能很好地得到解释, 即相互作用的 Q[8]与 SBHt 物质的量之比为 1:1; 作用客体苯环上的质子共振峰向高场移动, 而烷基链上的质子共振峰均向低场移动; 作用 Q[8]两端口处化学环境一致. 但这又产生了新的疑问, 即在溶液中是否真实存在这样的超分子聚合物呢? 前面已经介绍过, Q[8]几乎不溶于中性水, 因此无法采用核磁扩散实验加以印证. 动态光散射实验(DLS)却能帮助证实 Q[8]-SBHt 基超分子聚合物的形成. 图 3 表明 Q[8]-SBHt 基超分子聚合物在浓度为 0.50 mmol 时的平均聚合物半径约为 121 nm. 这一实验结果进一步验证了这是 Q[8]-SBHt 基超分子聚合物的存在.

2.3 Q[8]与客体自组装的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱

紫外-可见吸收光谱及荧光发射光谱常用于主客体的相互作用研究^[24], 利用紫外-可见吸收光谱及荧光发射光谱分析方法, 采用摩尔比法考察了 Q[8]与 SBHt 相互作用情况. 瓜环通常没有紫外可见吸收性质, 也不显示荧光性质, 而客体 SBHt 最大吸收波长为 269 和 276

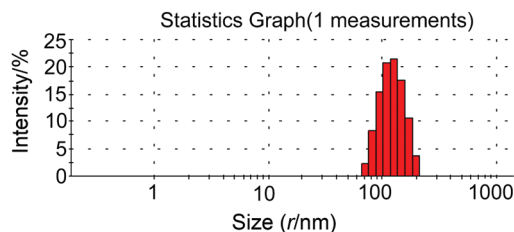


图 3 Q[8]-SBHt 相互作用体系的动态光散射实验数据
Figure 3 The experiment data of dynamic light scattering

nm; 最大荧光发射波长为 $\lambda_{em}=289$ nm. 对 Q[8]与 SBHt 共存体系的紫外-可见吸收光谱的检测发现(图 4 上图): SBHt 在 220~290 nm 区域也存在两个吸收峰, 客体 SBHt 的紫外吸收光谱随着 Q[8]的不断加入发生明显下降, 并伴随着最大吸收峰红移现象, 表明主客体之间发生了明显的相互作用. 最大吸收波长下的 $A \sim N_{Q[8]}/N_{SBHt}$ 变化曲线表明当 $N_{Q[8]}/N_{SBHt}$ 为 1.0 时, $A \sim N_{Q[8]}/N_{SBHt}$ 曲线出现较大转折, 之后变化趋于平缓并出现平台, 说明主客体相互作用的表现物质的量的比例为 1:1. 参考文献方法^[42], 利用 $A \sim N_{Q[8]}/N_{SBHt}$ 变化曲线可计算出 Q[8]

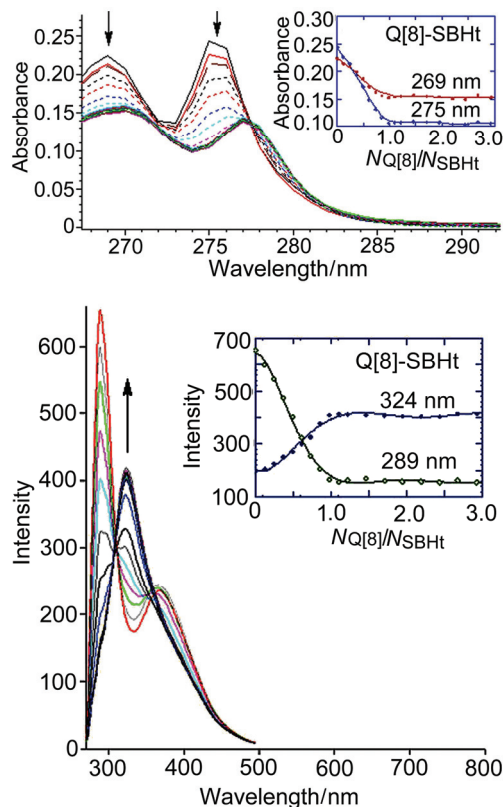


图 4 Q[8]-SBHt 相互作用体系的吸收光谱 $A \sim N_{Q[8]}/N_{SBHt}$ 变化曲线(上图); Q[8]-SBHt 相互作用体系的荧光发射光谱 $I_f \sim N_{Q[8]}/N_{guest}$ 变化曲线(下图)

Figure 4 UV/vis absorption (top) and fluorescence emission (bottom) spectra of SBHt in the presence of increasing concentrations of Q[8] at 298 K

与 SBHt 相互作用的表观稳定常数为 $Ka_{(Q[8]-SBHt)} = 2.79 \times 10^5 \text{ L/mol}$.

图 4 下图为 Q[8]-SBHt 体系的荧光发射光谱及变化最大发射波长下的 $I_f \sim N_{Q[8]}/N_{SBHt}$ 变化曲线. $I_f \sim N_{Q[8]}/N_{SBHt}$ 曲线形状及变化非常明显, 在变化最大发射波长下的 $I_f \sim N_{Q[8]}/N_{SBHt}$ 曲线表明, 随着 Q[8] 的不断加入, 游离客体 SBHt 在 289 nm 出的最大发射荧光强度逐渐减弱, 而作用客体 SBHt 在 324 nm 处形成逐渐增强的最大发射荧光峰, 即客体 SBHt 与 Q[8] 作用后最大发射荧光峰位发生了明显的红移. 变化最大发射波长下的 $I_f \sim N_{Q[8]}/N_{SBHt}$ 变化曲线表明, 随着 Q[8] 的不断加入, 客体 SBHt 发射荧光强度逐渐变化直至 $N_{Q[8]}/N_{SBHt}$ 达到 1 后不再发生明显变化, $I_f \sim N_{Q[8]}/N_{SBHt}$ 曲线出现平台, 与吸收光谱结果一致, 主客体相互作用的表观物质的量的比例为 1:1. 同样根据参考文献^[24], 由实验数据计算出 Q[8] 与 SBHt 相互作用的表观稳定常数为 $Ka_{(Q[8]-SBHt)} = 2.48 \times 10^5 \text{ L/mol}$, 与紫外-可见吸收光谱分析结果基本一致.

2.4 客体 SBHt 及 Q[8] 与 SBHt 自组装晶体结构

虽然研究结果表明, 在溶液中 Q[8] 与 SBHt 相互作用可形成超分子聚合物. 但在同样实验条件下获得的晶体结构表明, Q[8] 与 SBHt 相互作用还可形成主客体为 1:2 的包结配合物(图 5). 从晶体结构不难看出, 客体 SBHt 的烷基链呈线状分布, 两个客体分子的一个苯并咪唑端通过 $\pi \cdots \pi$ 堆砌以及 C—H $\cdots\pi$ 相互作用分别从瓜环的两端口平行插入 Q[8] 的空腔中, 由于被包结客体两端苯并咪唑基取向有所不同, 晶体中存在两种略微不同的包结配合物(图 5a 和 5b). 对于前者, 客体置于瓜环端口外侧另一端苯并咪唑基与包结在瓜环空腔的苯并咪唑基几乎呈直角(87.44°), 被包结的两个平行的苯并咪唑基间的距离约为 3.5 Å; 对于后者, 同一客体较为伸展, 两个苯并咪唑平面间的夹角为 69.31°, 被包结的两相互平行的苯并咪唑平面间距离约为 0.34 nm. 被包结客体咪唑环上质子化的氮原子与瓜环端口羰基氧原子形成氢键, 带正电荷的苯并咪唑基与瓜环端口羰基氧原

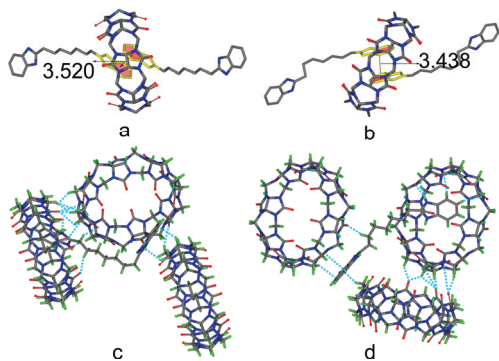


图 5 Q[8] 与 SBHt 相互作用形成的两种 1:2 结构的包结配合物的晶体结构

Figure 5 X-ray structures of the Q[8]/2SBHt complex

子之间有离子-偶极作用对形成包结配合物都应发挥重要作用.

晶体结构还表明, Q[8] 与 SBHt 相互作用的过程中 Q[8] 确实同时包结了两个客体分子的一个苯并咪唑端, 或者说 Q[8] 与 SBHt 相互作用形成的 1:2 的包结配合物是进一步形成作用比例为 1:1 的超分子聚合物的中间体. 至于为什么在晶体结构中没有观察到如溶液结构中呈现的一维超分子聚合物, 可能还存在与包结作用相竞争的其他作用力. 实验室根据总结归纳他人的研究成果以及我们自己多年来在瓜环化学领域的研究结果, 在最近的一篇综述中提出了瓜环外壁作用的概念以及瓜环外壁作用的驱动力来源于瓜环外壁正电性静电势分布设想. 这不仅解释了瓜环不仅能与带负电的无机阴离子相互作用, 亦可与含芳环的有机小分子发生 $\pi \cdots \pi$ 堆砌以及 C—H $\cdots\pi$ 相互作用, 以及瓜环外壁作用对瓜环基超分子自组装的作用和影响^[43]. 而在 Q[8] 与 SBHt 相互作用形成的晶体结构中, 确实每一个作用客体未被包结的苯并咪唑端与 Q[8] 外壁发生相互作用(图 5c 和 5d). 如 Q[8] 外壁上的亚甲基以及次甲基与作用客体未被包结的苯并咪唑端间的相互作用以及 Q[8] 端口羰基与苯并咪唑间的 $\pi \cdots \pi$ 堆砌作用可能与 Q[8] 包结此苯并咪唑端形成竞争, 而竞争结果形成更容易的主客体为 1:2 的包结配合物.

3 结论

本文对八元瓜环(Q[8])与客体氯化 1,7-二(2-苯并咪唑)-庚烷(SBHt)在溶液中的相互作用及其超分子自组装进行了详细的研究. 研究中首先考察了客体 SBHt 与 Q[8] 作用而产生 pKa 移动的影响, 这为准确描述 Q[8] 与客体 SBHt 相互作用过程所采用溶液 pH 范围提供可靠的理论依据. 根据 Q[8] 与客体 SBHt 相互作用的 ¹H NMR 谱图提供的结构信息可推断, 在溶液中每一个 Q[8] 分子包结从相反方向进入其空腔的两个客体分子 SBHt 的一个苯并咪唑端, 而每一个客体分子 SBHt 的两个苯并咪唑端分别被两个 Q[8] 分子包结, 从而形成作用主客体物质的量之比为 1:1 的线状或环状超分子聚合物. 这样的推断得到紫外光谱、荧光光谱以及动态光散射实验(DLS)的证实. 而八元瓜环(Q[8])与客体氯化 1,7-二(2-苯并咪唑)-庚烷(SBHt)相互作用的晶体结构表明, 在固体状态下, Q[8] 与 SBHt 形成 1:2 的简单主客体配合物, 或可以看成形成 1:1 的 Q[8]-SBHt 基超分子聚合物的中间体或过渡态, 可能因为在结晶过程中受到瓜环的外壁作用的影响, 继而不能形成超分子聚合物.

4 实验部分

4.1 试剂与仪器

八元瓜环(Q[8])由贵州省大环化学及超分子化学重点实验室合成^[2,3], 客体氯化 1,7-二(2-苯并咪唑)-庚烷为

实验室自制^[19].

Sartorius-Bs110S 电子天平, VARIAN INOVA-400 M 核磁共振仪, Agilent-8453 型紫外-可见分光光度计, RF-540 荧光光度计(日本岛津), X 射线单晶衍射仪: Smart APEX CCD 衍射仪.

4.2 客体的合成与表征

参考文献[19], 在 100 mL 的三口瓶中, 依次加入 5.40 g (0.05 mol) 邻苯二胺、二元羧酸 0.025 mol、4 mol/L 的盐酸 50~70 mL, 搅拌并加热回流反应 12 h 后, TLC 跟踪至反应完毕, 自然冷却, 放置过夜, 产生大量的结晶固体, 过滤, 稀氨水洗涤至 pH 在 7~8 之间. 固体烘干, 用稀盐酸溶解完全, 过滤. 在搅拌下向滤液中缓慢滴加 1:1 的盐酸至沉淀完全. 过滤, 沉淀于 50~60 °C 下烘干即为产物.

氯化-1,7-二(2-苯并咪唑基)庚烷(标记为 SBHt): ¹H NMR (D₂O, 400 MHz) δ : 7.44 (q, $J=3.2$ Hz, 4H), 7.28 (q, $J=3.2$ Hz, 4H), 2.96 (t, $J=7.6$ Hz, 4H), 1.69 (t, $J=7.2$ Hz, 4H), 1.22 (d, $J=6.4$ Hz, 6H); MS m/z (%): 201 (M-C₈H₇N₂⁺, 67), 145 (C₉H₉N₂⁺, 100), 332 (M⁺, 6), m.p. 318~320 °C, 产率 35%.

4.3 主客体相互作用 ¹H NMR

取 Q[8] 的 D₂O 饱和溶液 0.50 mL 于核磁管中, 然后滴加客体的 D₂O 溶液, 混合后在 VARIAN INOVA-400 MHz 共振仪上测定, 得到相应的核磁共振谱图.

4.4 Q[8]-SBHt 晶体的制备及结构测定

称取客体 SBHt 0.47 g (1.00 mmol) 和 Q[8] 1.5 g (1.00 mmol) 于 50 mL 烧杯中, 加适量的水溶解, 加热至沸腾后冷却, 过滤掉未溶解的 Q[8], 滤液室温下放置数天后即析出晶体.

选取合适的单晶在 Smart APEX CCD 衍射仪收集数据. 石墨单色化 Mo K α 射线, $\lambda=0.071073$ nm, 扫描方式为 φ - ω , 于 273 K 进行测定. 结构解析为直接法 (SHELXL-97), 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到.

Q[8]/2SBHt: 分子式为 C₁₈₀H₃₂₈N₈₀O₉₆, 分子量为 5149.22 g/mol, 三斜晶系, $P-1$ 空间群, $a=1.78939(18)$ nm, $b=1.88482(18)$ nm, $c=1.95269(19)$ nm, $\alpha=100.256(3)^\circ$, $\beta=90.357(3)^\circ$, $\gamma=117.494(3)^\circ$, $V=5.7191(10)$ nm³, $Z=6$, $1.29^\circ\leq\theta\leq27.47^\circ$, $F(000)=2508$, $R[F^2>2\sigma(F^2)]=0.0972$, $wR(F^2)=0.2903$.

4.5 主客体自组装配合物紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱测定

固定客体的浓度, 改变瓜环的浓度, 配制一系列不同物质的量比的主客体溶液. 分别配制浓度为 1.00×10^{-3} mol/L 的客体 SBHt 及 1.00×10^{-4} mol/L 的 Q[8] 水溶液, 移取 0.50 mL 的客体溶液于 25 mL 容量瓶中, 分别加入一定量的 Q[8] 水溶液, 稀释至刻度, 得到一系列不同物质的量比的主客体溶液, 室温下测定紫外-可见

吸收光谱和荧光发射光谱.

4.6 pKa 的测定

游离客体 pKa 的测定: 取 1.00×10^{-3} mol/L SBHt 溶液 0.50 mL 于 25 mL 的容量瓶中, 加入一定体积的 0.2 mol/L NaOH 或 1.0 mol/L HCl 溶液, 配制、定容, 使溶液的 pH 值形成梯度, 放置 1 h 后室温下测吸光度.

主客体作用后 pKa 的测定: 取 1.00×10^{-3} mol/L SBHt 溶液 0.50 mL 及 1.00×10^{-4} mol/L Q[8] 水溶液 5.00 mL 于 25 mL 的容量瓶中, 加入少许水混合后摇匀, 得 Q[8]-SBHt 溶液. 加入一定体积的 0.2 mol/L NaOH 或 2.0 mol/L HCl 溶液, 配制、定容, 使溶液的 pH 值形成梯度, 放置 1 h 后室温下测吸光度.

References

- [1] Freeman, W. A.; Mock, W. L.; Shih, N.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7367.
- [2] Day, A. I.; Arnold, A. P. *WO 0068232*, **2000**, [Chem. Abstr. **2000**, *133*, P362775k].
- [3] Kim, J.; Jung, I. S.; Kim, S. Y.; Lee, E.; Kang, J. K.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 540.
- [4] Day, A. I.; Blanch, R. J.; Arnold, A. P.; Lorenzo, S.; Lewis, G. R.; Dance, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 275.
- [5] Cheng, X. J.; Liang, L. L.; Chen, K.; Ji, N. N.; Xiao, X.; Zhang, J. X.; Zhang, Y. Q.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Ni, X. L.; Tao, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 7252.
- [6] Huang, Y.; Tao, Z.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2011**, *32*, 2022. (黄英, 陶朱, 薛赛凤, 祝黔江, 高等学校化学学报, **2011**, *32*, 2022.)
- [7] Kim, K. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 96.
- [8] Lee, J. W.; Samal, S.; Selvapalam, N.; Kim, H.-J.; Kim, K. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 621.
- [9] Lagona, J.; Mukhopadhyay, P.; Chakrabarti, S.; Isaacs, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4844.
- [10] Kim, K.; Selvapalam, N.; Ko, Y. H.; Park, K. M.; Kim, D.; Kim, J. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 267.
- [11] Hwang, I.; Ziganshina, A. Y.; Ko, Y. H.; Yun, G.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2009**, 416.
- [12] Xiao, X.; Wu, M. Q.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Zhang, J. X.; Tao, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *33*, 68. (肖昕, 吴明强, 薛赛凤, 祝黔江, 张建新, 陶朱, 有机化学, **2012**, *33*, 68.)
- [13] Dong, N.; Wang, X. L.; Pan, J. P.; Tao, Z. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1431. (董南, 王秀林, 盘金品, 陶朱, 化学学报, **2011**, *69*, 1431.)
- [14] Wang, Q. S.; Cong, H.; Zhang, J. X.; Tao, Z.; Xue, S. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 1049. (王纪生, 丛航, 张建新, 陶朱, 薛赛凤, 有机化学, **2011**, *31*, 1049.)
- [15] Dong, N.; Xue, S. F.; Tao, Z.; Zhao, Y.; Cai, J.; Liu, H. C. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 117. (董南, 薛赛凤, 陶朱, 赵昱, 蔡洁, 刘洪材, 化学学报, **2008**, *66*, 117.)
- [16] Zhu, G. M.; Yang, L. Y.; Cui, D. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 495. (朱观明, 杨柳阳, 崔冬梅, 有机化学, **2014**, *34*, 495.)
- [17] Peng, P.; Xiong, J. X.; Li, B.; Mo, G. Z.; Chen, R. H.; Wang, C. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1891. (彭湃, 熊金锋, 李豹, 莫广珍, 陈任宏, 汪朝阳, 有机化学, **2013**, *33*, 1891.)
- [18] Mao, Z. Z.; Wang, C. Y.; Hou, M. N.; Song, X. M.; Luo, Y. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 542. (毛郑州, 汪朝阳, 侯美娜, 宋秀美, 罗玉芬, 有机化学, **2008**, *28*, 542.)
- [19] Biedermann, F.; Rauwald, U.; Cziferszky, M.; Williams, K. A.; Gann, L. D.; Guo, B. Y.; Urbach, A. R.; Bielawski, C. W.; Schermer, O. A. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13716.
- [20] Pischel, U.; Uzunova, V. D.; Remon, P.; Nau, W. M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2635.
- [21] Yi, J. M.; Zhang, Y. Q.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J. *Acta Cryst.* **2008**, *E64*, o696.
- [22] Sinha, M. K.; Reany, O.; Parvari, G.; Karmakar, A.; Keinan, E. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9056.

- [23] Zhang, Z. J.; Zhang, Y. M.; Liu, Y. J. *Org. Chem.* **2011**, 76, 4682.
- [24] Ge, J. Y.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Tao, Z.; Zhang, J. X. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2007**, 58, 63.
- [25] De Greef, T. F.; Smulders, M. M. J.; Wolffs, M.; Schenning, A. P. H. J.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5687.
- [26] Aida, T.; Meijer, E. W.; Stupp, S. I. *Science* **2012**, 335, 813.
- [27] Harada, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 875.
- [28] Dong, S.; Luo, Y.; Yan, X.; Zheng, B.; Ding, X.; Yu, Y.; Ma, Z.; Zhao, Q.; Huang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 1905.
- [29] Zhang, Z.; Luo, Y.; Chen, J.; Dong, S.; Yu, Y.; Ma, Z.; Huang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 1397.
- [30] Yan, X.; Xu, D.; Chi, X.; Chen, J.; Dong, S.; Ding, X.; Yu, Y.; Huang, F. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 362.
- [31] Wang, F.; Han, C.; He, C.; Zhou, Q.; Zhang, J.; Wang, C.; Li, N.; Huang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11254.
- [32] Wang, F.; Zhang, J.; Ding, X.; Dong, S.; Liu, M.; Zheng, B.; Li, S.; Wu, L.; Yu, Y.; Gibson, H. W.; Huang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 1090.
- [33] Zhang, M.; Xue, D.; Yan, X.; Chen, J.; Dong, S.; Zheng, B.; Huang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 7011.
- [34] Ji, X.; Yao, Y.; Li, J.; Yan, X.; Huang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 74.
- [35] Ji, X.; Dong, S.; Wei, P.; Xia, D.; Huang, F. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 5725.
- [36] Zhang, J.; Coulston, R. J.; Jones, S. T.; Geng, J.; Scherman, O. A.; Abell, C. *Science* **2012**, 335, 690.
- [37] Liu, Y. L.; Huang, Z. H.; Tan, X. X.; Wang, Z. Q.; Zhang, X. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5766.
- [38] Tan, X. X.; Yang, L. L.; Liu, Y. L.; Huang, Z. H.; Yang, H.; Wang, Z. Q.; Zhang, X. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 5378.
- [39] Liu, Y. L.; Huang, Z. H.; Liu, K.; Kelgtermans, H.; Dehaen, W.; Wang, Z. Q.; Zhang, X. *Polym. Chem.* **2014**, 5, 53.
- [40] Yang, L. L.; Liu, X. G.; Tan, X. X.; Yang, H.; Wang, Z. Q.; Zhang, X. *Polym. Chem.* **2014**, 5, 323.
- [41] Yang, H.; Ma, Z.; Wang, Z. Q.; Zhang, X. *Polym. Chem.* **2014**, 5, 1471.
- [42] Li, L. F.; Lin, Y. W.; Huang, Z. W.; Luo, H. B. *Chem. J. Chin. Univ.* **2012**, 33, 282. (李立凡, 林友文, 黄智文, 罗红斌, 高等学校化学学报, **2012**, 33, 282.)
- [43] Ni, X. L.; Xiao, X.; Cong, H.; Zhu, Q. J.; Xue, S. F.; Tao, Z. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 1386.

(Lu, Y.)