

# 新型杯芳烃的合成自组装及应用研究

张来新 陈 琦

(宝鸡文理学院化学化工学院, 宝鸡 721013)

**摘 要** 简要介绍了杯芳烃的产生、发展、结构特征及应用。详细综述了新型杯芳烃的合成及应用、新型杯芳烃的合成自组装及应用和新型杯芳烃的合成及在分析分离科学中的应用。并对杯芳烃化学的发展进行了展望。

**关键词** 杯芳烃, 合成, 自组装, 应用

## Synthesis, self-assembly and application of new calixarene

Zhang Laixin Chen Qi

(Chemistry & Chemical Engineering Department, Baoji University of Arts and Sciences,  
Baoji 721013)

**Abstract** The generation, development, structural feature and application of calixarene were briefly introduced. Emphases were put on three parts: synthesis and application of new calixarene; synthesis and self-assembly of new calixarene; synthesis and application of new calixarene in separation science. Future development of calixarene was prospected in the end.

**Key words** calixarene, synthesis, self-assembly, application

1942 年, Zincke 首次合成得到了杯芳烃, 因其结构酷似酒杯且由芳环围成, 故被 Gutsche 俗称杯芳烃。杯芳烃是一类由对叔丁基苯酚单元通过亚甲基在酚羟基邻位连接而成的环状低聚物, 是继冠醚和环糊精之后的第三代超分子大环主体化合物。在其分子中上缘是由苯环对位的叔丁基取代组成, 下缘则由紧密而规律排列的酚羟基组成, 中间则由苯环构成一个富电子憎水空腔。故杯芳烃有由苯环单元组成的疏水空腔, 且具有多个活泼的酚羟基和易于发生亲电取代反应的苯环, 因而易于通过化学修饰引入各种官能团而实现多功能化。同时由于杯芳烃的疏水空腔大小可调、构象可控、上下缘易功能化, 故可选择性的识别和络合阴阳离子、中性小分子。因而在离子载体、分子识别、膜传输、相转移催化和模拟酶等众多领域彰显出广阔的应用前景。不仅如此, 杯芳烃在 21 世纪的热点学科如生命科学、环境科学、能源科学、材料科学、信息科学、纳米科学、主客体化学、超分子化学、分子机器、分子器件、自组装、光学智能材料及仿生学领域均显示出广泛的应用价值, 而且在传统科学如化学、生物化学、生物物理和配位化学等领域也被广泛应用。同时在工

业、农业、医药学及国防领域也应用广泛。近年来由于对杯芳烃研究的不断深入, 使得蓬勃发展的杯芳烃已成为一门新兴的热门边缘学科——杯芳烃化学。

## 1 新型杯芳烃的合成及应用

### 1.1 杯芳烃胶囊的构筑及对分子内电荷转移 (TICT) 染料的高效荧光增敏作用

近年来, 高分辨荧光成像和生物标记技术得到了迅猛发展, 随之而来的是对荧光分子发光性能的更高要求。现有荧光分子均或多或少存在诸如量子产率低、斯托克斯位移小和光漂白等问题。故针对各种激发态退活化机制, 对现有染料分子进行改性显得尤为重要。在所有非辐射退活化过程中, 扭曲的 TICT 不容忽视, 否则将极大限制染料分子的发光效率<sup>[1-2]</sup>。为此, 王钰莹等<sup>[3]</sup>利用自己合成的胍基杯芳烃和自己合成的磺化杯芳烃自组装构筑成胶囊, 进而将一定尺寸、形状配比的 TICT 染料包封在胶囊内部, 实现了 TICT 染料发光量子产率的大幅提升, 同时还一定程度上改善了染料的抗光漂白性能。该研究将在染料科学、材料科学、主客体化学

**基金项目:** 陕西省重点实验室科研计划项目(2010JS067); 陕西省教育厅自然科学基金(04JK147); 宝鸡文理学院自然科学基金(zk12014)

**作者简介:** 张来新(1955-), 男, 教授, 硕士研究生导师, 主要从事大环化学研究及天然产物分离提取。

及超分子化学的研究中得到应用。

## 1.2 水溶性两亲杯芳烃的合成及界面识别作用

近年来,界面因其独特的理化性质,巨大的应用潜力而受到了人们的广泛关注,基于界面识别而构建的传感体系更是层出不穷<sup>[4-5]</sup>。为了进一步加深对界面识别驱动力、热力学起源和键合机理、界面识别的理解,潘雨辰等<sup>[6]</sup>以自己合成的水溶性磺化杯芳烃为受体分子,通过共组装将其嵌入到两亲组装界面,采用等温微量热滴定方法研究了该类人工大环受体分子的界面识别行为,这样不仅得到了界面上主客体络合的稳定常数,也获得了关键的热力学参数(焓变和熵变)。结果表明,杯芳烃在界面上表现出与在溶液中迥然不同的识别性质和热力学行为,从而分析了杯芳烃界面识别的选择性及热力学起源,还对比讨论了氢键、静电、 $\pi\cdots\pi$ 、 $C-H\cdots\pi$ 等非共价作用力在界面上对主客体识别的贡献,并加深了对界面识别机理的认识。该研究将在构建界面传感体系、认识模拟细胞膜等生物界面上的识别现象、人工受体媒介的跨膜传输等领域具有重要的参考价值和借鉴意义。同时在材料科学、生物化学、生物物理、生命科学及传感体系科学等领域有着广泛而潜在的应用价值。

## 1.3 高容量锂电池材料杯[6]苯醌的合成及应用

由于杯芳烃具有空腔大小可调、构象可变、易于化学改性和修饰等特点和优点,因而被广泛应用于液膜传输、络合萃取、分子探针、分子器件、分子机器、电化学传感器、液晶、非线性光学等领域。如杯芳烃的衍生物杯[4]苯醌(C4Q)作为锂离子正极材料的比容量能够达到430mAh/g<sup>[7-8]</sup>。为此,郑仕兵等<sup>[9]</sup>参照C4Q的合成方法,即通过还原氧化法,以脱叔丁基杯[6]芳烃为原料,经过偶合、还原得到对应的中间体,最后氧化中间体得到目标分子杯[6]苯醌(C6Q),为C4Q的同系物。以C6Q作为锂离子正极材料时其比容量可达到446mAh/g。他们还探讨了C4Q、C6Q的分子构型与电化学性能之间的构效关系。与此同时又通过一步氧化法,在强氧化剂作用下直接氧化原料中的苯酚单元成为苯醌结构。该研究将在电化学、材料科学、分子机器、分子器件、传感器和分子探针等领域得到应用。

## 2 新型杯芳烃的合成自组装及应用

### 2.1 四核硫杂杯[4]芳烃的合成自组装及应用

多核配位化合物不但具有丰富多彩的结构类型,而且在分子磁体、催化和光学等方面具有潜在的

应用价值。作为新一代超分子主体化合物,硫杂杯[4]芳烃由于4个桥硫原子和下沿的4个酚羟基可以形成协同的配位效应,使其极易同第一过渡族的金属离子如锰、钴、镍、铜和锌等形成四核金属簇基元<sup>[10-12]</sup>。这些四核簇基元中,金属离子的部分配位点被溶剂分子或小的阴离子如乙酸根、氯离子所占据。这些配位能力较弱的配体极易被配位能力较强的羧酸或含氮配体所取代,因此这些四核硫杂杯[4]芳烃簇单元可作为次级构筑单元来构筑簇基的超分子化合物。为此,吴明燕等<sup>[13]</sup>利用自己合成的磺化硫杂杯[4]芳烃以及叔丁基硫杂杯[4]芳烃四核簇单元同各种氮、氧配体进行自组装,得到了一系列结构新颖、性能优异的簇基超分子材料。该研究将在材料科学、配位化学、主客体化学、超分子化学及分析分离科学的研究中得到应用。

### 2.2 磺酰基桥连杯[4]芳烃配位超分子笼的组装及应用

具有特定空腔结构的分子笼化合物可以选择性束缚或包含具有特定结构的客体化合物,从而实现封装不稳定的化合物、促进其化学转化、储存及传输小分子化合物、分子催化以及药物传输等目的<sup>[14-16]</sup>。为此,戴枫荣等<sup>[17]</sup>合成了具有空穴结构的有机小分子磺酰基桥连杯[4]芳烃,发现其可以与金属离子形成四核金属配合物,他们以此为构筑单元,通过选择合适的有机桥联配体进行超分子组装,获得了一系列结构新颖的具有多元结构组分、包含内外双重多个纳米空腔结构的磺酰基桥连杯[4]芳烃超分子笼配合物。这类新颖的超分子笼状化合物的合成及结构具有高度的调控性、包含独特的内、外双重的多个独立纳米空腔结构;同时它们还具有良好的化学和热稳定性、以及在有机溶剂中的可溶性等特征。通过对桥联有机羧酸配体的结构功能修饰,并引入亚氨基-芘功能化基团,他们获得了具有酸碱调控的荧光开关和客体识别功能的新颖的配位超分子笼化合物,且实现了该超分子笼化合物通过酸碱调节而达到可控的荧光开关和客体识别的目的。该研究将在仿生学、生物化学、生命科学、主客体化学、分子开关、超分子化学和分子催化剂药物传输等领域得到应用。

### 2.3 杯吡啶在水溶液中对酸性氨基酸的选择性识别作用

氨基酸是构成蛋白质大分子的基本单元,对特定种类氨基酸的选择性识别研究在生物医药领域有着广泛而潜在的应用价值<sup>[18]</sup>。为此,崔建华等<sup>[19]</sup>

将 20 种天然氨基酸分别加入到自己合成的杯吡啶-芘四磺酸四钠盐水溶液中,结果显示加入中性氨基酸或碱性氨基酸后,杯吡啶-芘四磺酸四钠盐水溶液的荧光信号未发生变化,表明上述氨基酸和杯吡啶无键合。而酸性氨基酸在杯吡啶-芘四磺酸四钠盐水溶液的荧光发射强度比其单独存在时的强度明显升高,表明杯吡啶对酸性氨基酸有选择性识别作用。该研究将在生物医学、生物化学、生命科学及分析分离科学等领域中得到应用。

### 3 新型杯芳烃的合成及在分析分离科学中的应用

#### 3.1 杯芳烃在分子和离子识别方面的应用

杯芳烃是继冠醚、环糊精之后,作为第三代超分子主体化合物在分子和离子识别方面的研究备受关注<sup>[20]</sup>。由于杯芳烃具有独特的理化性质,故在分子识别、络合萃取、催化剂及医学等方面有着广阔的应用前景。为此,赵思思等<sup>[21]</sup>设计合成了一系列新型杯芳烃衍生物,从而为杯芳烃的应用提供了广阔的平台,并对这些化合物在分子和离子识别、后修饰等方面做了大量探索性工作。该研究将在催化科学、分析分离科学及医药学领域得到应用。

#### 3.2 杯[6]芳烃-MnO<sub>2</sub>-石墨烯的竞争性荧光传感平台及应用

杯芳烃可以通过非共价键作用力包括氢键作用、 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用、静电作用与二维(2D)纳米材料结合。为此,杨龙等<sup>[22]</sup>以自己合成的磺化杯[6]芳烃(SCX6)、KMnO<sub>4</sub>和还原氧化石墨烯(RGO)为原料,通过一步水相湿化学法制备得到了 SCX6-MnO<sub>2</sub>@RGO 复合物,选择罗丹明 6G(C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl)和拉贝洛尔分别为探针和客体分子,构建了基于 SCX6-MnO<sub>2</sub>@RGO 复合物的竞争性荧光传感平台。当 R6G 进入 SCX6 的空腔后,其荧光被 RGO 猝灭。当拉贝洛尔客体分子存在于 R6G-SCX6-MnO<sub>2</sub>@RGO 复合物当中时,R6G 分子会被拉贝洛尔所代替,使探针分子 R6G 的荧光发生逆转。该荧光传感平台可用于血清样品中拉贝洛尔的检测。该研究将在生物化学、生命科学、分析分离科学、分子识别、电化学、荧光传感、生物成像、医学及药物传递等领域得到应用。

### 4 结语

综上所述,由于杯芳烃具有良好的化学稳定性、较高的熔点、构象可变、易于化学改性和修饰、以及

空腔大小可调节等独特的物理和化学性能,使得杯芳烃化学植根深远,即杯芳烃的问世与上述众多学科的形成和发展相互促进,相得益彰。由于杯芳烃作为离子载体与天然离子载体有着惊人的相似性,因此可用于金属离子的萃取分离,如从海水中提取铀、从核废料中提取铯、对中性有机物(如苯、萘、菲)的分离、水污染处理与控制、作为有机反应的相转移催化剂、模拟酶催化、制作 L-B 膜、作为有机材料的稳定剂、作为粘合剂的固化加速剂等等。随着人们对杯芳烃研究的不断深入,它将在更多领域得到广泛的应用,造福人类。

#### 参考文献

- [1] Liu X, Qiao Q, Tian W, et al. Aziridinyl fluorophores demonstrate bright fluorescence and superior photostability by effectively inhibiting twisted intramolecular charge transfer[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(22): 6960-6963.
- [2] Corbellini F, Mulder A, Sartori A, et al. Assembly of a supramolecular capsule on a molecular printboard[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(51): 17050-17058.
- [3] 王钰莹, 耿文超, 田文汉, 等. 杯芳烃胶囊对 TICT 染料的高效荧光增敏[C]. 长沙: 全国第十八届大环化学暨第十届超分子化学学术讨论会论文集, 2016.
- [4] Ariga K, Kunitake T. Molecular recognition at air-water and related interfaces: complementary hydrogen bonding and multistate interaction[J]. Acc Chem Res, 1998, 31(6): 371-378.
- [5] Kolusheva S, Zadnavor R, Schrader T, et al. Color fingerprinting of proteins by calixarenes embedded in lipid/polydiacetylene vesicles[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(41): 13592-13598.
- [6] 潘雨辰, 田文汉, 彭妹, 等. 水溶性杯芳烃两亲界面的识别热力学研究[C]. 长沙: 全国第十八届大环化学暨第十届超分子化学学术讨论会论文集, 2016.
- [7] Huang W, Zhu Z, Wang L, et al. Quasi-solid-state rechargeable lithium-ion batteries with a Calix[4] quinone cathode and gel polymer electrolyte[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(35): 9162-9166.
- [8] Lavendomme R, Troian-Gautier L, Zahim S, et al. One step synthesis of Calix[n]quinones through the HClO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub>-mediated oxidation of Calix[n]arenes[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2016, 2016(9): 1665-1668.
- [9] 郑仕兵, 胡金艳, 李丹, 等. 高容量锂电池材料 Calix(6)quinone 的合成探索[C]. 长沙: 全国第十八届大环化学暨第十届超分子化学学术讨论会论文集, 2016.
- [10] Wu M, Jiang F, Hong M. Inclusion of *p*-sulfonatocalix[4]arene and its metal complexes[J]. Chem Rec, 2009, 9(3): 155-168.
- [11] Bi Y, Du S, Liao W. Thiacalixarene-based nanoscale polyhedral coordination cages[J]. Coord Chem Rev, 2014, 276: 61-72.

(下转第 41 页)