

新型环糊精衍生物的合成及应用

张来新 陈 琦

(宝鸡文理学院化学化工学院, 宝鸡 721013)

摘 要 简要介绍了环糊精化学的产生与发展、环糊精化合物的结构特征、性能及应用。详细介绍了新型环糊精超分子聚合物的制备及在波谱分析中的应用;新型环糊精衍生物的制备及在分析分离科学中的应用;环糊精衍生物的超分子组装及应用。并对环糊精化学的发展进行了展望。

关键词 环糊精衍生物,合成,应用

Synthesis and applications of new cyclodextrin derivative

Zhang Laixin Chen Qi

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

Abstract The generation, development, structure features, properties and applications of cyclodextrin chemistry were briefly introduced. Emphases were put on three parts: preparations of new cyclodextrin supramolecular polymers and their applications in spectral analysis; preparations of new cyclodextrin derivatives and their applications in analytical separation science; supramolecular assembly of cyclodextrin derivatives and applications. Future developments of cyclodextrin chemistry were prospected in the end.

Key words cyclodextrin derivative, synthesis, application

环糊精(CD)是直链淀粉在由芽孢杆菌产生的环糊精葡萄糖基转移酶作用下生成的一系列环状低聚糖的总称,通常是由 6—12 个 D-吡喃葡萄糖单元以-1,4-苷键首尾相连形成的低聚糖化合物,但是有重要意义的是 6—8 个葡萄糖单元物。其类型包括 α -CD、 β -CD 和 γ -CD。其分子略呈锥形空心圆筒状环状立体结构,在其环状空心结构中,外侧上端(较大开口端)由 C2 和 C3 的仲羟基构成,下端(较小开口端)由 C6 的伯羟基构成,故环外具有亲水性;而空腔内由于受 C—H 键的屏蔽作用形成了疏水区。故其“内疏水、外亲水”的结构特性使其具有独特的包含性能,可与多种客体(如有机分子、无机离子、配合物甚至惰性气体)通过弱相互作用形成各种包含物,从而以此来改变客体分子的理化性质及生物学特性。因此,CD 被广泛应用于医药、食品、化妆品、催化、环保、染料、材料和能源等领域。CD 的超分子组装在构建分子机器、分子器件、分子识别、手性分离、反应媒介和酶模型等领域也受到人们的青睐。

CD 及其衍生物内部的疏水空腔可参与对形状尺寸匹配的客体分子的包含识别,使其在 21 世纪的热点学科,如生命科学、环境科学、材料科学、能源科学、纳米科学、信息科学及仿生学等领域彰显出广阔的应用前景。由于 CD 的选择性络合作用,使其在化学、生物化学、生物物理、超分子化学、主客体化学和配位化学等领域应用广泛,不仅如此,其在工业、农业、国防及医药学等众多领域越来越凸显出重要的应用价值。即 CD 的发展和上述学科及领域的产生和发展相互促进,相得益彰。目前,随着人们对 CD 化合物研究的不断深入,现已形成了一门新兴的热门边缘学科——CD 化学。

1 新型 CD 超分子聚合物的制备及在波谱分析中的应用

1.1 新型 CD 超分子聚合物的诱导室温磷光性能及可逆光调控

在超分子化学和高分子材料领域,发光超分子

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资助课题(04JK147);宝鸡文理学院自然科学基金资助课题(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。

聚合物材料是当今研究的热点之一^[1]。室温磷光(RTP)信号具有选择性高、寿命长和大的 Stokes 位移等特点,是可用来识别超分子体系包结状态和运动构象的新颖信号手段及功能输出体系。为此,Chen 等^[2]制备了一类基于 γ -CD 和 4-溴-1,8-萘酚衍生物与丙烯酰胺共聚物(poly-BrNpA)的超分子聚合物体系,该体系可通过 CD 包结诱导溴萘酰亚胺磷光体产生室温磷光信号,并且可以通过聚偶氮苯(poly-Azo)的光致异构实现信号的可逆调控。与此同时,他们还构建了基于这个体系的纯有机室温磷光水凝胶软材料。该研究不仅丰富了基于 CD 包结诱导的室温磷光体系,而且还促进了室温磷光材料的发展^[3]。将在材料科学、立体化学、分析分离科学、波谱学、超分子化学及主客体化学的研究中得到应用。

1.2 新型 CD 衍生物的包含行为及在荧光传感中的应用

大环超分子聚合物可以通过共价键(如—CO—NH—)或非共价作用力包括氢键作用、疏水作用、范德华力、 π - π 堆积作用、静电作用与碳纳米材料结合^[4]。其中,竞争性分子识别传感平台由于其具有更高的灵敏度在荧光传感方面受到人们越来越多的关注^[5]。为此,杨龙等^[6]以二硫桥连-环糊精(SS-CD)和氧化石墨烯为原料,通过一步水湿化学法制备得到 SS-CD-石墨烯复合物。他们通过紫外光谱、荧光光谱、二维核磁氢谱以及分子模拟等技术手段研究了 SS-CD 与烯酰吗啉的包含行为,确定了其“夹心式”包含模式。他们选择染料藏红 T(ST)和烯酰吗啉分别为探针和目标客体分子,构建了基于 SS-CD-石墨烯复合物的竞争性荧光传感平台。当 ST 进入 SS-CD 的内腔后,其荧光被石墨烯猝灭。当 ST 分子被烯酰吗啉所替代时,染料分子的荧光得以恢复。该传感器具有稳定性好、抗干扰能力强等优点,可用于土壤、蔬菜和水样等样品中烯酰吗啉的检测。该研究将在农业科学、食品分析、波谱分析、有机分析、超分子化学及主客体化学的研究中得到应用。

1.3 CD 聚合物与磺基罗丹明 B 的荧光共振及应用

在具有聚集诱导发光效应的分子中,四苯乙烯(TTPE)因其容易被合成并在聚集态和固态均体现出荧光增强的性质而在波谱分析中脱颖而出。同时,荧光共振能量转移(FRET)在人造的光、电或光电转换体系中都有广泛的应用^[7-9]。因此设计具有 FRET 性质的能量传递体系是当今化学研究的热点

之一。为此,赵倩等^[10]设计合成了四苯乙烯环糊精聚合物(pTPECD),并利用主客体键合作用、氢键作用以及静电作用吸附染料分子。他们还进一步研究了其在固态下与磺基罗丹明 B(sRhB)的 FRET 过程。该研究将在主客体化学、超分子化学、分析分离科学及波谱学研究中得到应用。

1.4 四羧基卟啉与香豆素修饰的全甲基化 β -CD 超分子聚合物的制备及应用

由小分子单元通过非共价相互作用形成的超分子聚合物集中了超分子化学和材料科学的优点^[11-12]。其中,一维线状的超分子聚合物由于其独特的性质吸引着人们的研究兴趣。为此,韩旭等^[13]利用“Click”反应合成了香豆素修饰的全甲基化环糊精,并通过其与四羧基卟啉的分子组装构筑了一维线状的超分子聚合物,他们还利用光谱分析、透射电子显微镜(TEM)等手段对其结构进行了表征。该研究将在可控药物释放、分子机器、光电材料等领域得到应用。

1.5 CD 衍生物的超分子纳米粒子的构筑及对 Zn^{2+} 的荧光传感作用

Zn^{2+} 是人体内重要的微量金属离子,在所有过渡金属离子中,它的含量仅次于铁离子, Zn^{2+} 与神经信号的传递有着密切关系,许多神经性疾病,如老年痴呆症等与神经细胞中的锌含量有关^[14-15]。因此, Zn^{2+} 检测一直是近年来生物化学家非常关注的领域。为此,程妮等^[16]利用 CD 良好的水溶性,将荧光探针氨基苯磺酰氨基喹啉(HQAS)修饰到 β -CD 上,得到了水溶性的喹啉荧光探针。他们还进一步利用 CD 的空腔和金刚烷骨架之间强的包结作用,用该探针与金刚烷修饰透明质酸(HAAD)构建了超分子纳米粒子(SNPs)。并通过动态激光光散射(DLS)、TEM 和荧光光谱等手段得出 SNPs 对 Zn^{2+} 呈现出良好的敏感性及选择性的结论。该研究将在生物化学、医药学、主客体化学、超分子化学及分析分离科学中得到应用。

2 新型 CD 衍生物的合成及在分析分离科学中的应用

2.1 新型 CD 衍生物的合成及对胆酸分子的选择性键合

氨基酸修饰 CD 对胆酸分子的选择性识别和键合是超分子化学领域中一项重要的研究内容^[17-18]。为此,许璁等^[19]研究发现,不同手性的色氨酸修饰 β -CD 与胆酸类分子的包结模式不同,从而表现出较

好的主客体选择性。他们考虑到色氨酸的羰基可能会影响主客体的键合行为,故设计并合成了色胺和L-色氨酸修饰的 β -CD,他们还通过量热滴定实验和二维核磁研究了该类主体与不同胆酸分子的键合模式和热力学起源。结果表明,相比于色氨酸修饰CD,色胺取代基消除了羰基的影响,可以使胆酸类分子从大口端进入CD空腔,其与色胺边臂的静电作用更强,从而进一步提高了主客体包合的选择性。这一发现也为人们拓展CD-胆酸超分子体系的生物应用奠定了良好的理论基础。该研究将在生物化学、生物物理学、分析分离科学、超分子化学和主客体化学的研究中得到应用。

2.2 偶氮桥连二茂铁CD和葫芦脲构筑的杂[4]轮烷及应用

机械互锁和机械自锁分子作为分子机器的前体模型而引起广大科研工作者越来越浓厚的兴趣。其中,轮烷或准轮烷由于其对外界刺激响应的特性而被广泛研究。CD和葫芦脲两类代表性大环主体分子具有类似的空腔尺寸,但在分子识别方面却有着显著的差异,同时两种大环分子也被广泛应用于轮烷或准轮烷的构筑^[20-22]。为此,孙贺略等^[23]设计并合成了偶氮苯桥连的二茂铁,并将其与 α -环糊精和葫芦[7]脲结合,成功构筑了具有超强稳定性的杂[4]轮烷。该研究将在分析分离科学、分子机器、分子器件、主客体化学及超分子化学的研究中得到应用。

3 CD衍生物的超分子组装及应用

分子组装是一种广泛存在于自然界中的常见现象,其在生物体系和纳米科技中扮演着重要的角色。同时,分子组装在超分子化学中也是构筑具有不同形貌与功能的组装体的有效手段。卟啉由于其自身所具有的独特光化学性质,以及它在能量和电子转移过程中作为供体/受体的能力等诸多特性,已被作为功能性的构建模块得到了广泛的应用^[24]。为此,戴震等^[25]设计合成了一种偶氮苯桥连的卟啉衍生物,并与卟啉-全甲基- β -CD进行分子组装构筑了网状超分子聚合物,他们还利用紫外、圆二色、荧光以及电镜等手段对其组装行为进行表征。该研究将在生物科学、纳米科学、超分子化学、主客体化学及材料科学的研究中得到应用。

4 结语

CD化学作为一门植根深远的新兴热门边缘学

科,其应用无处不有,难以尽举。虽然CD化学在人们的青睐下已得到蓬勃发展,但对其基础理论的研究还有待进一步完善,其作为第二代超分子主体大环化合物的应用还有待于进一步开发。我国今后研究的重点应朝着以下几个方面发展:(1)研究如何更好地应用于农业生产、国防建设、地质勘察和航空航天等领域;(2)研究CD及其衍生物对反应系统的控制和影响,以及在分子识别、分子机器、分子器件等领域的广泛应用;(3)研究CD及其衍生物在使用过程中的回收问题;(4)研究如何更好地解决其大规模工业生产问题,变进口国为出口国的问题。总而言之,我们有理由相信,随着人们对CD化学研究的不断深入,CD化学这朵灿烂之花必将为人类的文明进步、可持续发展结出新的丰硕成果。

参考文献

- [1] Chen H, Ma X, Wu S, et al. A rapidly self-healing supramolecular polymer hydrogel with photostimulated room-temperature phosphorescence responsiveness [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(51): 14149-14152.
- [2] Chen H, Xu L, Ma X, et al. Room temperature phosphorescence of 4-bromo-1, 8-naphthalic anhydride derivative-based polyacrylamide copolymer with photo-stimulated responsiveness [J]. *Polym Chem*, 2016, 7(24): 3989-3992.
- [3] 陈辉,徐垒,马骥. 溴素酰亚胺共聚物的环糊精诱导室温磷光性能及其可逆光调控[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, 2016.
- [4] Chen X, Gibson C T, Britton J, et al. *p*-phosphonic acid calix[8]arene assisted dispersion and stabilisation of pea-pod C₆₀@multi-walled carbon nanotubes in water [J]. *Chem Commun*, 2015, 51(12): 2399-2402.
- [5] Yang L, Xie X, Cai L, et al. *p*-sulfonated calix[8]arene functionalized graphene as a "turn on" fluorescent sensing platform for aconitine determination [J]. *Biosens Bioelectron*, 2016, 82: 146-154.
- [6] 杨龙,赵根福,冉鑫,等. 桥连-环糊精与烯酰吗啉的包合行为及其荧光传感应用[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, 2016.
- [7] Luo J, Xie Z, Lam J W Y, et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole [J]. *Chem Commun*, 2001, 34(18): 1740-1741.
- [8] Jiang B P, Guo D S, Liu Y C, et al. Photomodulated fluorescence of supramolecular assemblies of sulfonatocalixarenes and tetraphenylethene [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(2): 1609-1618.
- [9] Alsbaiee A, Smith B J, Xiao L, et al. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer [J]. *Nature*, 2016, 529(7585): 190-194.

(下转第269页)