Vol. 34 高等学校化学学报 No. 1
2013 年 1 月 CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES 91 ~ 95

doi: 10.7503/cjcu20120898

葫芦[8]脲的环套环分子组装

白图雅，陈　岭，张衡益，刘　育

(南开大学化学系，元素有机化学国家重点实验室，天津 300071)

摘要　以 4,4′-联吡啶鎓、2,6-萘二酚和 2,7-萘二酚为基本结构单元，设计合成了 2 种带有分子内给受体相互作用的大环化合物，并采用紫外光谱和核磁共振等手段研究了其与葫芦[8]脲的键合行为. 研究结果表明，在水溶液中大环的 2,6-萘二酚和 2,7-萘二酚与 4,4′-联吡啶鎓之间存在分子内的电荷转移相互作用，而葫芦[8]脲可以键合这 2 种大环化合物，导致电荷转移吸收峰增强并红移，表明葫芦[8]脲能增强这种分子内的电荷转移相互作用，形成稳定的环套环分子组装体. 这种结构是基于葫芦[8]脲的新型拓扑结构.

关键词　大环化合物; 电荷转移相互作用; 环套环分子组装体

中图分类号　O625　　**文献标志码**　A

在超分子化学中分子自组装遵循从简单到复杂的规律，一般是从分子识别到分子组装、从分子组装到复杂的纳米超分子体系方向发展，如: 主客体 1∶2组装体[1]、2∶1的分子胶囊[2]、环套环组装体(Ring-in-ring complex)[3]和三维陀螺烷[4]等. 同时，各种新型的主客体超分子体系也被广泛报道[5~9]. 其中，环套环组装体是一种具有特殊意义的分子间组装体. 在此类组装体中，大环主体分子通过非共价相互作用键合 2 个客体分子形成 1∶2的稳定分子组装体; 当 2 个客体分子作为分子片段存在于另 1 个环状分子中，就能同前 1 个大环主体分子形成环套环分子组装体. 这种环套环的分子组装拓扑结构是构筑更加复杂的三维环套环的重要基础. 目前的研究期望发现水溶性的葫芦脲通过 π-π 相互作用同时键合 2 种带有生色基的冠醚化合物，这将有助于分子组装体的设计以及复杂组装体的构筑.

葫芦[n]脲($n=6, 7, 8$) 是一类在超分子组装中广泛应用的纳米尺度的大环[10]，其与多数客体分子形成分子间组装体的稳定常数在 $10^4 \sim 10^{15}$ L/mol 之间[11]. 其中，葫芦[8]脲因为具有较大的空腔，可以与紫精和萘酚客体形成稳定的 1∶2主客体组装体[12~16]. 葫芦[8]脲的这一特殊性质使其在功能性分子组装，如分子器件[17,18]、超分子囊泡和超分子凝胶[19,20]等方面得到广泛应用. 本文设计了 2 种带有紫精和萘酚结构的大环分子 **1** 和 **2**，它们能与葫芦[8]脲在空腔内发生电荷转移相互作用，作为客体分子进而形成环套环的分子间组装体结构(图 1).

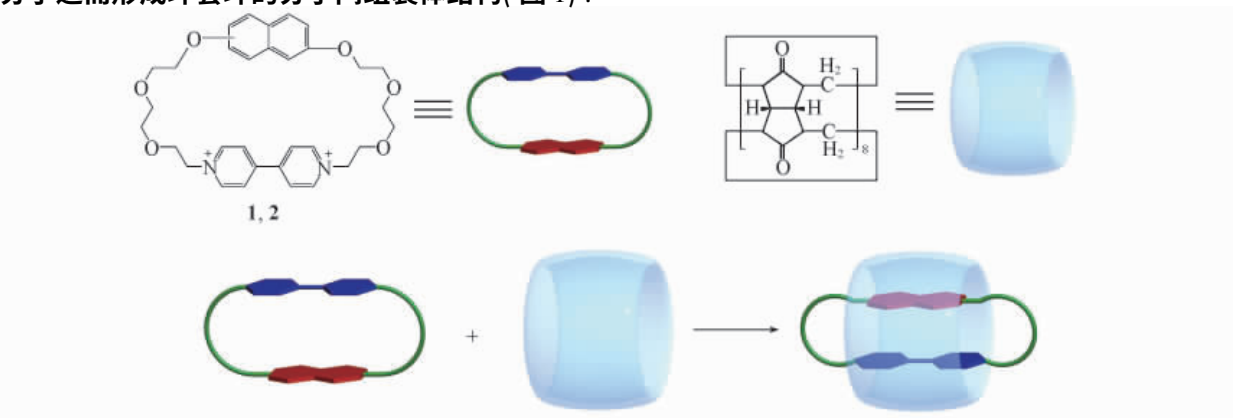


Fig. 1　Schematic representation of the formation of ring-in-ring compounds

收稿日期: 2012-09-28.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20932004, 20972077) 资助.

联系人简介: 刘　育，男，博士，教授，博士生导师，主要从事超分子化学研究. E-mail: yuliu@nankai.edu.cn

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1 实验部分

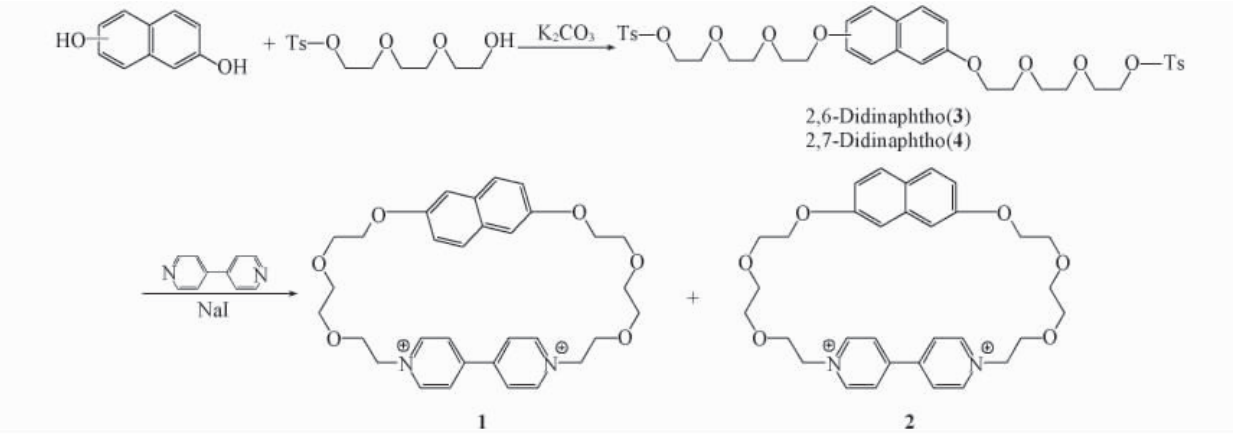
1.1 仪器与试剂

Bruker AV400 型核磁共振波谱仪(氘代水中加入痕量乙腈作为内标); Agilent 6520 型高分辨质谱(Q-TOF LC/MS); Shimadzu UV2401 型紫外-可见光谱仪(样品池为标准石英池,光路长度 10 mm).

所有溶剂在使用前均经无水处理; 其它药品、试剂除特殊标注外均为商品化试剂,未经处理直接使用.

1.2 合成与表征

化合物的合成路线见 Scheme 1.



Scheme 1 Synthetic route of the macrocycle compounds 1 and 2

1.2.1 2,7-二[2-(2-对甲苯磺酰氧乙氧基)乙氧基]乙氧基萘的合成与表征 在氮气保护下,向装有 150 mL 无水乙腈的烧瓶中加入 2,7-萘二酚(2.00 g, 12.5 mmol)、三甘醇单对甲苯磺酸酯(7.52 g, 24.7 mmol)、无水碳酸钾(6.86 g, 49.6 mmol)和无水碘化钠(0.1 g),搅拌下回流反应 48 h. 反应完成后,抽滤并用二氯甲烷洗涤. 滤液浓缩后溶于 200 mL 二氯甲烷中,加入对甲苯磺酰氯(5.95 g, 31 mmol)和三乙胺(6.3 g, 63 mmol),反应 12 h 后浓缩,经柱色谱分离[V(乙酸乙酯):V(石油醚) = 1:1]得 5.84 g 浅黄色油状产物 4,产率 64%. ^{1}H NMR(400 MHz, $CDCl_3$), δ: 7.78(d, J=8.3 Hz, 4H), 7.64(m, 2H), 7.30(m, 4H), 7.02(m, 4H), 4.21(s, 4H), 4.15(m, 4H), 3.88(m, 4H), 3.69(m, 8H), 3.62(m, 4H), 2.40(s, 74H); ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$), δ: 157.32(s), 144.83(s), 135.78(s), 132.96(s), 129.84(s), 129.12(s), 127.96(s), 124.45(s), 116.42(s), 106.26(s), 70.81(s), 69.79(s), 69.29(s), 68.73(s), 67.37(s), 21.62(s); ESI-HRMS($C_{36}H_{46}O_{13}S_2$ 计算值), m/z: 750.2370(750.2379) $[M+H_2O]^+$.

1.2.2 分子内给受体大环分子 1 和 2 的合成与表征 在氮气保护下,向装有碘化钠溶液(2 g 碘化钠+60 mL 乙腈)的三口烧瓶中,通过 2 支分别装有化合物 3 或 4[16](0.644 g+150 mL 乙腈)和 4,4′-联吡啶(0.156 g+150 mL 乙腈)的滴液漏斗平行地缓慢滴加反应物,滴加时间大于 12 h,滴毕继续回流反应 3 d. 反应完成后,冷却并旋转蒸干乙腈,经柱色谱分离[V(丙酮):V(1.5 mol/L 氯化铵水溶液):V(甲醇) = 5:4:1]得产物 1 和 2.

化合物 1: 紫色固体 0.202 g,产率 25 %. ^{1}H NMR(400 MHz, D_2O), δ: 8.81(d, J=6.8 Hz, 24H), 7.80(d, J=6.7 Hz, 4H), 7.60(d, J=8.9 Hz, 2H), 7.19(d, J=2.4 Hz, 2H), 7.09(dd, J=8.9, 2.3 Hz, 2H), 4.84(d, J=4.0 Hz, 4H), 4.25(d, J=4.0 Hz, 4H), 4.13~4.05(m, 4H), 3.99(d, J=3.9 Hz, 4H), 3.82(s, 8H); ^{13}C NMR(100 MHz, D_2O), δ: 154.74(s), 148.41(s), 145.34(s), 129.26(s), 128.72(s), 125.55(s), 118.98(s), 107.03(s), 70.00(s), 69.21(s), 68.64(s), 68.32(s), 66.97(s), 61.20(s); ESI-HRMS($C_{16}H_{19}O_3N$ 计算值), m/z: 273.1366(273.1365) $[(M-2Br)/2]^+$; ESI-HRMS($C_{32}H_{37}O_6N_2$ 计算值), m/z: 545.2641(545.2651) $[M-2Br-H]^+$.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化合物 2: 橙色固体 0.287 g, **产率** 36%. ^{1}H NMR(400 MHz, D_2O): δ: 8.65(d, J=6.8 Hz, 4H), 7.76(d, J=6.8 Hz, 4H), 7.53(d, J=8.9 Hz, 2H), 7.07(d, J=2.4 Hz, 2H), 6.89(dd, J=9.0, 2.5 Hz, 2H), 4.75(d, J=10.5 Hz, 4H), 4.19(d, J=4.1 Hz, 4H), 3.99~3.91(m, 4H), 3.88(d, J=3.8 Hz, 4H), 3.70(s, 8H); ^{13}C NMR(100 MHz, D_2O), δ: 156.84(s), 148.41(s), 145.31(s), 129.54(s), 125.55(s), 116.26(s), 106.24(s), 69.92(s), 69.12(s), 68.66(s), 68.21(s), 67.03(s), 61.15(s); ESI-HRMS($C_{16}H_{19}O_3N$ **计算值**), m/z: 273.1370(273.1365) $[(M-2Br)/2]^+$; ESI-HRMS($C_{32}H_{37}O_6N_2$ **计算值**), m/z: 545.2648(545.2651) $[M-2Br-H]^+$.

2 结果与讨论

2.1 水溶性的分子内给受体作用大环分子 1 和 2 的合成

大环化合物的合成通常具有挑战性, 因为在环化反应的同时伴随着占优势的聚合副反应. 长期以来, 在没有合适的模板催化的情况下, 大环化合物的合成通常采用高度稀释法来提高产率. 但是高度稀释法存在大环产物的产率随着环的尺寸增大而降低的缺点. 前文[9]报道利用高度稀释法和分子内电荷转移相互作用相结合的方法来改进大环化合物的合成, 本文中大环分子 1 和 2 的合成也采用了这种方法. 由于 2 个化合物中分别含有 2,6-萘二酚和 2,7-萘二酚的富电子大 π 平面基团以及 4,4′-联吡啶鎓的缺电子大 π 平面基团, 使得 2 个大 π 平面基团在空间构象上一定程度地拉近, 关环反应更容易进行, 最终分别以 25% 和 36% 的适中产率得到了这 2 种分子内给受体作用大环分子 1 和 2, 同时也证明通过这种分子内的非共价作用可有效提高大环化合物的产率.

2.2 环套环分子组装的 ^{1}H NMR 分析

通过 ^{1}H NMR 谱研究了这 2 种水溶性的分子内给受体作用大环分子 1 和 2 与葫芦 [8] 脲形成的环套环分子组装体. 从图 2 可以看出, 在加入葫芦 [8] 脲之后, 大环分子 1 和 2 的芳香区的多数质子都发生了向高场的较大位移, 表明 2 种大环客体分子进入葫芦 [8] 脲的空腔后, 受到了葫芦 [8] 脲外壁的强屏蔽效应, 导致这 2 种大环化合物同葫芦 [8] 脲形成了环套环分子间组装体. 图 2 结果还表明, 这 2 种环套环组装体之间的络合诱导的化学位移改变有明显的区别, 尽管它们的分子结构极为类似. 大环分子 2 同葫芦 [8] 脲的组装体的化学位移($\Delta\delta$=-0.01, 1.02, 0.96, 1.27, 0.63) 向高场的移动比大环分子 1 更显著($\Delta\delta$=0.17, 0.55, 0.32, 0.64, 0.47), 并且大环分子 2 的 4,4′-联吡啶鎓的 α-H 并未向高场移动, 而是反常地移向了低场. 这一现象是因为大环客体分子 2 的分子对称性比大环分子 1 稍差, 因此在同葫芦 [8] 脲形成环套环的分子间组装体之后, 大环分子 2 的分子内 π-π 堆积的构象发生了更大的改变, 导致大环分子 2 同葫芦 [8] 脲络合后, 化学位移产生了更大的改变. 进一步的核磁共振研究给出了这 2 种环套环组装的更多信息. 过量的大环客体分子 1 或 2 同葫芦 [8] 脲键合显示为 2 组峰, 化学位移值分别与游离的大环客体及其同葫芦 [8] 脲的环套环包合物相同, 表明这 2 种大环客体同葫芦

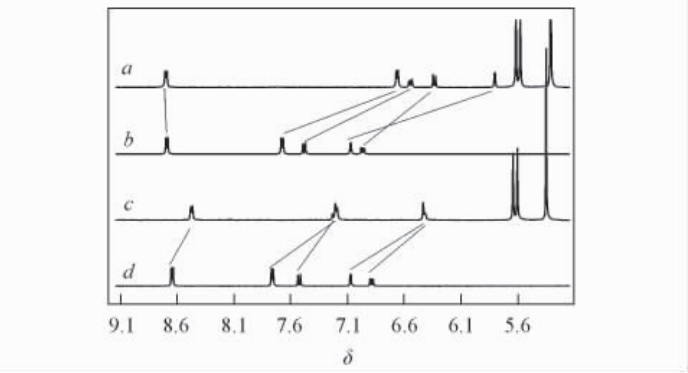


Fig. 2 Partial ^{1}H NMR spectra of compounds 1 and 2 with CB [8]

Conditions: 400 MHz, D_2O, 25 ℃. *a*. Compound **2** (2.00 mmol/L) and CB [8] (2 mmol/L); *b*. compound **2** (2.00 mmol/L); *c*. compound **1** (2.00 mmol/L) and CB [8] (2 mmol/L); *d*. compound **1** (2.00 mmol/L).

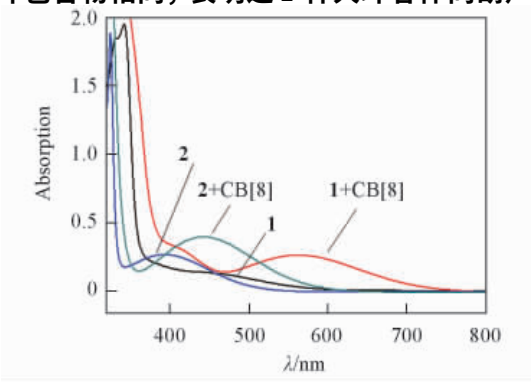


Fig. 3 UV spectra of the ring-in-ring compounds of 1 ⊂CB [8] and 2 ⊂CB [8]

Conditions: H_2O, 25 ℃.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[8]脲在核磁时间尺度上是慢交换过程. 并且未被键合的大环分子对应的核磁位移峰在其与葫芦[8]脲化学计量比大于1∶1之后开始出现，说明这2种大环客体同葫芦[8]脲的键合符合1∶1模式. 此外，在1∶1键合的大环客体的葫芦[8]脲包合物的D_2O溶液中加入等当量的金刚烷胺盐酸盐[21]，有部分大环客体被金刚烷胺盐酸盐从葫芦[8]脲的空腔中竞争出来，也说明这一环套环键合作用为10^8 L/mol数量级，大环分子1和2是对葫芦[8]脲有高亲和力的客体分子.

2.3 环套环分子组装的紫外光谱分析

进一步研究了大环客体分子1和2同葫芦[8]脲键合的紫外光谱. 在游离的大环分子1和2的水溶液中，大环分子1和2分别在434(1.43×10^2 L·mol^{-1}·cm^{-1})和395 nm(2.68×10^2 L·mol^{-1}·cm^{-1})处有较强的吸收，也表明2种大环化合物存在分子内电荷转移相互作用. 在与葫芦[8]脲键合之后，这2种环套环组装体的电荷转移吸收峰分别移动到563(2.64×10^2 L·mol^{-1}·cm^{-1})和443 nm(3.97×10^2 L·mol^{-1}·cm^{-1})，并且吸收强度明显增强. 这是因为环套环组装体在进入葫芦[8]脲的空腔之后受到葫芦[8]脲空腔的疏水效应的影响，更重要的是葫芦[8]脲的空腔络合大环客体1和2使其电荷转移作用受到更强的构象刚性. 同时，环状客体1($\Delta\lambda_{absorption}=129$ nm)同葫芦[8]脲络合之后，电荷转移吸收峰发生了比客体2($\Delta\lambda_{absorption}=48$ nm)更强的红移. 根据文献[12]报道，电荷转移组装体在进入葫芦[8]脲的空腔之后产生的电荷转移吸收峰的红移主要是由于葫芦[8]脲空腔的疏水效应引起的. 结合客体1和2同葫芦[8]脲键合的不同的红移现象，说明了大环分子1的良好的对称性使其能更好地适应葫芦[8]脲的空腔，产生更强的疏水相互作用. 并且大环客体1和2的同葫芦[8]脲环套环组装体的紫外吸收强度都比游离的大环分子增强了1倍，表明葫芦[8]脲主体能增强这2种环状分子内的给受体电荷转移相互作用.

综上所述，利用大环分子1和2能够产生分子内电荷转移相互作用的特性，以葫芦[8]脲为外环构筑了稳定的环套环分子组装体. 这种组装体是首次合成的葫芦[8]脲的环套环组装体. 核磁共振氢谱和紫外光谱证明了这2种环套环分子组装体的形成，并揭示形成环套环组装体之后，大环分子1和2的分子内电荷转移的π-π堆积构象发生了改变.

参 考 文 献

[1] Ashton P. R., Chrystal E. J. T., Glink P. T., Menzer S., Schiavo C., Stoddart J. F., Tasker P. A., Williams D. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 1869—1871

[2] Liu Y., Guo D. S., Zhang H. Y., Ding F., Chen K., Song H. B., *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 466—472

[3] Chiu S. H., Pease A. R., Stoddart J. F., White A. J. P., Williams D. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 270—274

[4] Chichak K. S., Cantrill S. T., Pease A. R., Chiu S. H., Cave G. W. V., Atwood J. L., Stoddart J. F., *Science*, **2004**, *304*, 1308—1312

[5] Yu G., Xue M., Zhang Z., Li J., Han C., Huang F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 13248—13251

[6] Zhang Z. J., Zhang H. Y., Liu Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2011**, *32*(9), 1913—1927(张志君，张衡益，刘育. 高等学校化学学报，**2011**，*32*(9)，1913—1927)

[7] Zhang Z. J., Liu Y., *Synlett*, **2012**, *23*, 1733—1750

[8] Chen L., Zhang H. Y., Liu Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2011**, *32*(9), 2087—2090(陈岭，张衡益，刘育. 高等学校化学学报，**2011**，*32*(9)，2087—2090)

[9] Chen L., Zhang Y. M., Liu Y., *J. Phys. Chem. B*, **2012**, *116*, 9500—9506

[10] 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—541

[11] Liu S., Ruspic C., Mukhopadhyay P., Chakrabarti S., Zavalij P. Y., Isaacs L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 15959—15967

[12] Kim H. J., Heo J., Jeon W. S., Lee E., Kim J., Sakamoto S., Yamaguchi K., Kim K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1526—1529

[13] Huang Y., Tao Z., Xue S. F., Zhu Q. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2011**, *32*(9), 2022—2031(黄英，陶朱，薛赛凤，祝黔江. 高等学校化学学报，**2011**，*32*(9)，2022—2031)

[14] Sun Y. L., Yang Y. W., Wu W., Zhang X. A., *Chem. J. Chinese Universities*, **2012**, *33*(8), 1635—1642(孙宇龙，杨英威，邬薇，张晓安. 高等学校化学学报，**2012**，*33*(8)，1635—1642)

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[15] Ding Z. J., Zhang H. Y., Wang L. H., Ding F., Liu Y., *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 856—859
[16] Zhang Z. J., Zhang H. Y., Chen L., Liu Y., *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 8270—8276
[17] Ko Y. H., Kim E., Hwang I., Kim K., *Chem. Commun.*, **2007**, 1305—1315
[18] Wu X. L., Luo L., Lei L., Liao G. H., Wu L. Z., Tung C. H., *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 491—494
[19] Liu Y., Yu Y., Gao J., Wang Z., Zhang X., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6576—6579
[20] Liu Y., Liu K., Wang Z., Zheng X., *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 9930—9935
[21] Liu S., Ruspic C., Mukhopadhyay P., Chakrabarti S., Zavalij P. Y., Isaacs L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 15959—15967

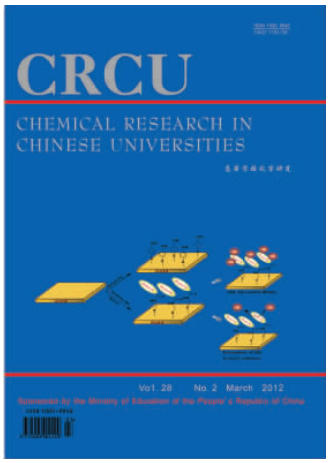
Ring-in-ring Molecular Assembly with Cucurbit[8]uril

BAI Tu-Ya, CHEN Ling, ZHANG Heng-Yi, LIU Yu*
(*State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin* 300071, *China*)

Abstract Ring-in-ring complexation is a novel topological structure in supramolecular chemistry. Two macrocyclic compounds with intramolecular donor-acceptor interactions were designed and synthesized with 4,4′-bipyridinium, 2,6-dinaphthol and 2,7-dinaphthol as building blocks. Their associations with cucurbit[8]uril were investigated by means of UV-Vis and ^{1}H NMR. The spectra results show that intramolecular charge transfer(CT) interaction exsits in aqueous solution of these two macrocycles, and cucurbit[8]uril can bind the two macrocycles. The binding result in the increase of charge transfer(CT) absorption strength and red shift of CT absorption peak, indicating the formation of stable ring-in-ring complexes. These ring-in-ring complexes are new topological structures for cucurbit[8]uril.

Keywords Macrocyclic compound; Intramolecular charge transfer; Ring-in-ring complex
(Ed.: P, H, N, K)

欢迎订阅《Chemical Research in Chinese Universities》



《Chemical Research in Chinese Universities》(CRCU，高等学校化学研究，英文版，双月刊) 创刊于 1984 年，是中华人民共和国教育部委托吉林大学主办的英文版化学学科综合性学术刊物，为 SCI 收录期刊。

《CRCU》聘请了 89 位学术造诣精深的国内外知名化学家组成学术阵容强大的编委会，其中中国科学院院士 41 位。主编为中国科学院院士、北京大学校长、高分子化学家周其凤教授。

《CRCU》栏目包括研究论文、研究快报和综合评述。以“新、快、高”(即选题内容新，文章发表速度快和学术水平及编辑出版质量高) 为办刊特色，集中报道我国高等院校和中国科学院各研究所在化学学科及其交叉学科、新兴学科、边缘学科等领域开展的基础研究、应用研究和重大开发研究所取得的最新成果。

《CRCU》从 2013 年第 29 卷第 1 期起，与国际著名出版商 Springer 公司开展合作出版工作。届时纸版刊物的海外发行将由 Springer 独家代理，电子版将纳入 SpringerLink 网络平台。欢迎广大化学工作者踊跃投稿，并给予关注和支持。

《CRCU》采用在线投稿，网上审稿，胶版印刷，编排规范，装帧质量高。国内定价 60 元/期(360 元/年)，国际刊号 ISSN 1005-9040，国内刊号 CN 22-1183/O6，邮发代号 12-170。国内读者可在当地邮局订阅。

欢迎投稿! 欢迎订阅!

通讯地址: 长春市南湖大路 5372 号吉林大学南湖校区《高等学校化学学报》编辑部; **邮政编码:** 130012
联系电话: 0431-88499216, 88499870, 88499867, 88499264; **传真:** 0431-88499216
E-mail: cjcu@jlu.edu.cn; http://www.cjcu.jlu.edu.cn

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net