# 超分子组装体在催化领域中的应用\*

## 赵金刘育\*\*

(南开大学化学系 元素有机化学国家重点实验室 天津化学化工协同创新中心 天津 300071)

**摘 要** 超分子组装体的各组分规整排列、高比表面积等微纳米结构特点使其在催化应用领域中显示出独特的催化性能,成为当前研究的一个热点。本文将超分子组装体按照空间维度分为四类,对不同维度的超分子组装体在催化领域中的应用研究进行了简要综述;依据不同维度下组装体的结构特点,分别探讨了其催化机制以及应用优势,并对其今后的发展方向作了进一步的展望。

关键词 超分子 组装体 催化

中图分类号:0641.3;0621.16 文献标识码: A 文章编号:1005-281X(2015)06-0687-17

## Catalytic Applications of Supramolecular Assemblies\*

### Zhao Jin Liu Yu\*\*

(State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract** The catalytic systems based on supramolecular assemblies have became a hot research topic. The assemblies exhibit unique catalytic properties due to their specific structural characteristics, such as regular arrangement of component, high specific surface area. In this review, the catalytic mechanism and advantages of the supramolecular assemblies in different dimensions are reviewed, and their future developments are also prospected.

Key words supramolecular; assemblies; catalyst



### Contents

- 1 Introduction
- 2 The catalytic applications of zero dimension assemblies
- 2.1 Micelle based catalytic systems
- 2. 2 Vesicle based catalytic systems
- 2.3 Nanoparticle based catalytic systems
- 3 The catalytic applications of one dimension assemblies
- 3.1 Supramolecular polymer based catalytic systems
- 3.2 Nanofiber based catalytic systems

收稿: 2015年1月,收修改稿: 2015年3月,网络出版: 2015年4月20日(特约)

<sup>\*</sup>国家重点基础研究发展计划(973)项目(No. 2011CB932502)和国家自然科学基金项目(No. 91227107, 21432004)资助

The work was supported by the State Basic Research Program of China (973 Program) (No. 2011CB932502) and the National Natural Science Foundation of China (No. 91227107, 21432004).

<sup>\*\*</sup> Corresponding author e-mail: yuliu@ nankai.edu.cn

3.3 Nanotube based catalytic systems

- 4 The catalytic applications of two dimension assemblies
- 5 The catalytic applications of three dimension assemblies
- 5.1 Gel based catalytic systems
- 5.2 Framework based catalytic systems
- 6 Conclusion and outlook

## 1 引言

**Review** 

超分子自组装是指构成体系的组分在不受任何 人为外力作用下,依靠分子间非共价作用(如氢键、疏 水作用、π-π堆积、范德华力等)自发聚集而形成一种 特定有序结构的过程。利用自组装策略构筑超分子 组装体可以简化繁杂的合成步骤,同时超分子组装体 又被赋予了动态可逆的特性。因此,这些组装体的形 成、解聚以及形貌转换可以被轻松地操纵调控,从而 实现大量具有特定微纳米结构的超分子组装体的可 控制备。此外,这些组装体的微纳米结构也同样赋予 其独特的理化性质。通过有机小分子、大分子、金属 离子,或生物分子等构筑的超分子组装体催化剂的最 大特点就是有可能发挥各方面的优势。组装体的动 态可逆性利于调控便于回收,其特殊的微纳米结构使 其具有独特的催化效果,其广泛的应用前景也受到越 来越多的关注。因此,超分子组装体在催化领域的应 用研究成为当前研究的一个热点。

小分子构筑单元通过非共价作用组装形成的超 分子组装体按照空间维度可以分为四类:第一类是 零维组装体,其空间三维尺度一致,如胶束、囊泡以 及纳米颗粒;第二类是一维组装体,其在两维方向为 纳米尺度、长度为宏观尺度,如超分子聚合物、纳米 纤维和纳米管等;第三类是二维平面层状结构组装 体;第四类是具有三维网状结构的凝胶和框架结构 组装体等。本文综述了四类不同维度超分子组装体 在催化领域中的应用研究。

## 2 零维组装体的催化应用

#### 2.1 胶束的催化应用

胶束是两亲性分子在疏水作用的驱动下,分子 中的疏水部分相互吸引缔结而形成的组装体。其 中,两亲性分子中的疏水部分聚于胶束的内部,避免 与极性的水分子接触。亲水部分则露于外部与溶剂 接触从而保护胶束内部形成的疏水环境。由于胶束 组装体的这种结构特点,当其作为催化剂催化水相 有机反应的时候,水相中疏水的反应底物更倾向于 进入到胶束内部的疏水环境中,并在胶束内部局域 化;同样胶束内部的疏水环境对稳定反应的过渡态 也起到重要作用从而加快了反应的速率。同时,部 分胶束类超分子组装体在空间三维有序排列而形成 的特殊纳米结构同样能够起到控制有机反应的立体 构型的作用<sup>[1]</sup>。

Li 等<sup>[2]</sup>利用 PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CuI 联合双金属,并 采用碳酸钾作为碱的条件下催化酰氯衍生物和端炔 的偶联反应。在反应体系中加入催化计量的表面活 性剂十二烷基磺酸钠(SDS)可以很好地提高反应的 产率。相比较于不加 SDS 的反应体系,其反应产率 从 9% 提高到了 98%,可见表面活性剂 SDS 对于反 应的进行起到非常关键作用,推测机理是胶束组装 体对反应底物和催化剂的共同富集所致。

在更早的时候,Kobayashi 等就利用表面活性剂 在水溶液中形成的胶束组装体进行水相有机化学反 应研究。他们选取 Sc(Off), 作为路易斯酸在水相 中催化苯甲醛和烯醇硅醚之间的羟醛缩合(aldol) 反应。在没有表面活性剂加入的情况下,反应进行 地非常缓慢。当将表面活性剂 SDS(20mol%)加入 到反应体系以后,反应速率得到了明显的提高。当 使用中性表面活性剂(Triton X100)的时候,虽然其 也可以促进反应进行,但相比于 SDS 却需要更长的 时间。当采用阳离子表面活性剂的时候,反应并不 能发生(表1)。表面活性剂在水相中聚集形成胶束 组装体,其疏水内核能够富集反应底物,同时组装体 外层亲水的带电基团同样能够使催化剂 Sc(Off), 路易斯酸产生局部富集,结合这两种因素使得阳离 子表面活性剂 SDS 能够很好的催化该 aldol 反 应<sup>[3]</sup>。在上述结果基础上,他们将催化剂和表面活 性剂结合起来,设计并合成了路易斯酸表面活性剂 联合催化剂(Lewis acid-surfactant combined catalyst LASC),研究了其催化效果。结果显示,该催化剂能 够在水溶液中形成稳定的胶束结构而使反应底物聚 集并同时作为路易斯酸活化反应底物<sup>[4]</sup>。

表1 表面活性剂对 aldol 反应速率的影响<sup>[3]</sup>

 Table 1
 Effect of surfactants on aldol reaction in aqueous solution<sup>[3]</sup>

$\langle \rangle \rightarrow \langle \rangle$ +	Me <sub>3</sub> SiO	cat. <u>irfactant</u> H₂O R.T.	O OH
surfactant/eq.	time/h		yield/%
_	4		3
SDS	4		88
Triton X-100	60		89
CTAB	4		trace

Progress in Chemistry, 2015, 27(6): 687 ~703

近年来, Cheng 和 Luo 等设计将手性有机小分 子催化剂与表面活性剂结合获得一类表面活性剂型 不对称有机催化剂(surfactant-type asymmetric organo catalyst, STAO)。这些催化剂在水溶液中同样自组 装形成组装体,其对于催化水相中的不对称迈克尔 加成反应<sup>[5]</sup>和不对称 aldol 反应<sup>[6]</sup>显示出非常高的 立体选择性。

有机化学反应中, Diels-Alder (D-A)反应是一 类非常重要的构筑碳碳键的反应。Engberts 等<sup>[7]</sup>研 究了一系列表面活性剂组装形成的胶束对水相中 D-A反应的催化效果,包括阳离子型 SDS、阴离子型 CTAB、中性 C12E7 表面活性剂以及金属磺酸基型 Cu(DS)<sub>2</sub>和 Zn(DS)<sub>2</sub>表面活性剂。其中,Cu(DS)<sub>2</sub> 用于查尔酮和环戊二烯的 D-A反应时,显示出了极 高的反应速率。与乙腈溶液中该反应的非催化体系 相比,其反应速率增加了 180 万倍。究其原因,亲双 烯体查尔酮与胶束表面的铜离子键合从而促进反应 的进行。

一些催化反应体系中,胶束除了能够富集反应 底物和催化剂以外,还具有活化催化剂物种的作用。 2004 年,Oshima 等<sup>[8]</sup>报道了水体系中阳离子铑 [{RhCl(nbd)}<sub>2</sub>]催化1,3-二烯-8-炔的分子内[4+ 2]环化反应。其中,SDS 的加入能够促进 Rh—Cl 键 的解离而形成具有催化活性的阳离子铑离子。进一 步,胶束外表面的负电荷使得阳离子铑局域化从而 高效催化该环合反应。



- 图1 超分子胶束组装体催化剂形成的示意图<sup>[8]</sup>
- Fig. 1 Proposed formation of micellar catalyst  $\ensuremath{\left[8\right]}$

Lee 等<sup>[9]</sup>合成了一系列两亲性的棒-线团结构 分子并在水溶液中聚集形成分散的胶束。如图 2 所 示,这些胶束组装体是由具有芳香性疏水的棒形分 子通过分子间的 π-π 堆积形成疏水内核并由亲水 的聚乙二醇线团分子包裹其外组装而成。这些胶束 被作为反应器应用在水相中的芳卤和苯硼酸之间的 Suzuki 偶联反应。通过比较一系列不同棒-线团结 构两亲分子组装的胶束对于 Suzuki 偶联反应的催 化效率,发现两亲分子中芳香棒状结构的紧密堆积 对于 Suzuki 反应起着重要作用。在该体系中,芳香 性反应底物分子被包结在胶束的疏水内核之中并与 芳香性疏水棒状分子产生 π-π 作用,从而拉近在胶 束内部被富集的两种反应底物之间的距离。与此同 时,胶束内部空间限域的微环境也能够降低 Suzuki 反应的活化能,因此该胶束反应器能够进一步实现 室温条件下超低量钯催化的 Suzuki 偶联反应。



**图 2** 超分子胶束组装体催化 Suzuki 偶联反应的示意图<sup>[9]</sup> **Fig. 2** Schematic representation of Suzuki coupling reaction in micelle reactor<sup>[9]</sup>

Deng 等<sup>[10]</sup>设计了一种两亲性配体并将其与金属铑配位,在水体系中成功构筑出了具有胶束形貌的超分子组装体。利用该胶束组装体作为催化剂,成功实现了水相中脂肪酮的不对称转移氢化反应,并显示出优异的转化率和立体选择性,尤其底物与催化剂的比例能够达到100。如图3所示,依据反应产物的立体构型可推测该反应过程中的过渡态结构,其中的立体化学是由反应底物的烷基链与催化剂的Cp\*配体相互作用以及反应物和催化剂的烷基链之间的疏水相互作用共同控制完成的。



图 3 超分子胶束中烷基酮还原的推测机理<sup>[10]</sup> Fig. 3 Proposed mechanism of reduction of aliphatic ketones in the micelle<sup>[10]</sup>

2.2 囊泡的催化应用

囊泡是由两亲性分子分散于水中时自组装形成

的一类具有封闭双层结构的超分子组装体。与胶束 相比,囊泡结构表面分子排列更加规整,与此同时, 囊泡分子的疏水双分子层和其包裹的内部水液能够 同时富集亲水性和疏水性的物质。因此,囊泡应用 于催化反应体系中会显示出更加独特的优势。

由于和细胞膜具有相似的结构,囊泡首先被科 研工作者考虑用作人工模拟酶催化体系。Liu 等<sup>[11]</sup> 构筑了一种基于聚苯乙烯-聚(乙二醇)甲基醚丙烯 酸酯嵌段共聚物,在水溶液中聚集形成囊泡结构超 分子组装体的谷胱甘肽过氧化物酶模型。他们分别 将具有谷胱甘肽过氧化物酶活性的基团和具有键合 底物位点的单元修饰到嵌段共聚物上,其在水溶液 中形成囊泡结构组装体,活性基团和底物键合位点 都集中在囊泡结构的内外表面从而表现出很好的催 化活性。进一步,他们[12]又合成了一种偶氮苯桥联 吡啶阳离子的 Bola 型表面活性剂,并利用其在水溶 液中形成的囊泡结构的疏水夹层的疏水作用和静电 作用包裹了具有谷胱甘肽过氧化物酶活性的苯亚硒 酸分子,从而表现出比单纯的苯亚硒酸高出 692 倍 的催化活性。更为有趣的是,向体系中加入α-环糊 精以后,环糊精和反式偶氮苯单元的键合改变了体 系的两亲性特性致使组装体解聚,同时苯亚硒酸游 离到溶液中。当解聚的囊泡体系经 365 nm 波长的 紫外光照射后,偶氮苯由顺式变为反式,环糊精与其 解离继而囊泡组装体重新生成,苯亚硒酸重新被包 裹在囊泡的疏水夹层之中恢复其优异的催化活性。 囊泡的解聚和生成可以通过光照的方式实现多次往 复可逆过程,进而苯亚硒酸的催化活性被往复多次 可逆调控。

细胞中,细胞色素 P-450 是一类分布在膜层上 重要的单加氧酶,它能够催化生物体内多种内、外源 物质转化的代谢过程。因此,构筑人工合成组装体 模拟细胞色素 P-450 的生物功能吸引很多科研工作 者的关注。Nolte 和 Feiter 等<sup>[13]</sup>利用一系列阳离子、 阴离子以及两性离子表面活性剂在水溶液中组装体 形成的囊泡结构作为载体,在囊泡的疏水膜层中装 载锰(II)卟啉分子,并采用外界氧气作为氧源可以 实现烯烃类底物的环氧化反应。进一步,将两亲性 铑配合物嵌入到上述囊泡体系中,在甲酸盐的协助 下,铑复合物可以将锰(III)卟啉还原为锰(II)卟 啉,从而继续发挥其催化烯烃环氧化功能。如图 4 所示,利用囊泡结构为载体,装载不同的功能基团并 缩短基团之间距离,在甲酸盐以及氧气的参与下进 行氧化还原循环,从而实现模拟细胞色素 P-450 的



图 4 超分子囊泡模拟细胞色素 P-450 的示意图<sup>[13]</sup> Fig. 4 Schematic representation of the supramolecular cytochrome P-450 mimic<sup>[13]</sup>

催化功能。

囊泡体系除了应用于模拟酶催化体系以外,也 常被应用于其他有机反应的催化体系中,其特殊结 构对提高化学反应速率有着重要贡献。Engberts 等<sup>[14]</sup>采用铜离子为抗衡离子的环状磷脂类两亲性 分子在水中制备出囊泡结构组装体,并以其作为 Lewis 酸催化剂催化水相中环戊二烯和查尔酮之间 的 Diels-Alder 反应。由于囊泡结构的疏水层能够包 裹疏水的环戊二烯分子,而囊泡表面的排列规整的 铜离子则可以更好地键合查尔酮分子,从而拉近反 应底物之间距离起到催化作用。此外,该金属囊泡 组装体在水溶液中存在的临界聚集浓度很低。因 此,利用该组装体催化剂催化有机反应时,在组装体 浓度很低的条件下就能发挥很好的催化效果。

囊泡超分子组装体作为微反应器在控制化学反应方向和提高化学反应的选择性方面也表现出其特殊的优势。Tung等<sup>[15,16]</sup>利用囊泡组装体作为化学反应的场所,选取9,10-二氰基蒽(DCA)作为光敏化剂,研究了不同烯烃在不同反应模型中的光敏化氧化反应(图式1)。由于囊泡结构组装体的稳定性,光敏剂DCA和反应底物烯烃可以被分别装载在





不同的囊泡疏水双分子层中,在通氧光照的条件下 只生成了单重态氧的氧化产物(模式1)。相反地, 如果光敏剂和反应底物被同时装载在同一个囊泡的 疏水层中(模式2),使得底物分子和敏化剂能够充 分接触进而产生电子转移生成敏化剂负离子,其进 一步被氧化便生成超氧负离子。因此,在这样的条 件下,烯烃的光敏化氧化产物只有超氧负离子氧化 产物。

更有意思地是,利用囊泡组装体作为反应器,其 单体在囊泡表面的规整排列也同样可能对反应底物 的预组织过程产生影响,使反应底物按照一定的优 势构象排布并发生反应,从而提高化学反应的立体 选择性。Liu等<sup>[17]</sup>设计合成了一种两亲性脯氨酸分 子,并在高压二氧化碳调控下于水溶液中组装形成 了囊泡结构的超分子组装体(图5)。通过调节二氧 化碳的压力,可以方便地调控这些囊泡的尺寸。将 这些组装体用作催化剂催化水相中的 aldol 反应,发 现只有 350 nm 尺寸的囊泡组装体才能够很好的控 制化学反应的立体选择性。他们认为,组装体尺寸 的大小影响了囊泡表面的曲率,而只有合适的曲率 才能够很好的稳定反应过渡态而提高化学反应的立 体选择性。

Li 等<sup>[18]</sup>设计并合成了一系列脯氨酸-咪唑类衍 生物的两亲性分子。这些分子在水溶液中自组装形 成组装体,且具有催化活性的基团规则地排布在组 装体的表面。因此,该组装体在水相中可以高产率、 高立体选择性催化 α-酮酸和醛类分子间的串联反 应而获得异特窗酸产物。此外,他们<sup>[19]</sup>和 Cheng 等<sup>[20]</sup>还利用手性胺的两亲性分子和杂多金属氧酸 盐结合,在水溶液中同样形成组装体,其对羟醛缩合





Fig. 5 The self-assembly of vesicles regulated by compressed  $CO_2$  and the proposed transition-state model for the direct asymmetric aldol reaction<sup>[17]</sup>

反应显示出很高的非对映选择性以及立体选择性。

囊泡结构中,除了上述的双分子层表面以及其 疏水夹层能够被用于调控化学反应速率,控制化学 反应的方向和提高化学反应的选择性以外,由疏水 双分子层包裹的水腔也同样能够作为化学反应的微 环境。

Bruns 等<sup>[21]</sup>构筑了一种基于聚乙烯吡咯烷酮-聚二甲基硅氧烷-聚乙烯吡咯烷酮三嵌段共聚物囊 泡组装体,并将虫漆酶装载到囊泡的空腔之中使其 免受降解或者活性抑制(图6)。由于囊泡膜层的渗 透性,氧分子可以通过膜层进入囊泡内部与虫漆酶 作用后生成氧活性物种,再从囊泡内部渗透出来氧 化芳香类化合物以实现虫漆酶催化的生物转化过 程。此外,通过调节嵌段共聚物的组成比例可以方 便地调控囊泡组装体的膜层厚度,从而进一步调控 虫漆酶的催化活性。





Rowan 等<sup>[22]</sup>合成了一种二元共聚物并在水溶 液中聚集形成囊泡结构组装体。他们把三种不同酶 分子装载到囊泡的内腔之中发现,将酶分子浓度校 正为有效浓度以后,其催化活性相比较于自由的酶 分子提高了100倍。究其原因是由于酶分子和聚合 物之间的作用可以使更多的酶分子被包裹进入到囊 泡的空腔之中,加之囊泡膜层与酶分子之间的相互 作用使得酶的活性位点能够更容易与底物进行接触 作用,从而提高了酶的活性。更为有意思的是,他们 精确调控三种不同的酶分子在囊泡组装体中存在的 位置,使一个多步化学反应能够在装载酶分子的囊 泡组装体中一锅法完成。他们选择性地将葡萄糖氧 化酶(GOX)装载到囊泡的内腔之中,并将辣根过氧 化物酶(HRP)装载到囊泡疏水夹层之中,最后将南 极假丝酵母脂肪酶 B(CALB)放置在囊泡组装体的 外面,从而构筑出一个具有多种酶催化性能的囊泡 超分子组装体。如图7所示,他们选用1,2,3,4-四 乙酰基-β-吡喃葡萄糖分子(GAc<sub>4</sub>)作为反应底物, 检测上述多酶组装体的催化性能。在 CALB 的催化 作用下,GAc<sub>4</sub>分子首先发生脱乙酰基化反应生成吡 喃葡萄糖产物。上一步生成的产物在渗透进入到囊 泡的内腔中后受到 GOX 的催化作用生成葡萄糖氧 化物和过氧化氢,其中过氧化氢在经过膜层时进一 步被 HRP 催化产生活性氧自由基分子。该活性氧 自由基物种可以进一步氧化2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐分子生成其阳离子自由基 形式的产物。





Fig. 7 Vesicular nanoreactors for enzyme-catalyzed cascade reactions  $^{\left\lceil 22\right\rceil }$ 

#### 2.3 纳米粒子的催化应用

纳米粒子是指粒度在 1~100 nm 之间的粒子 (又称团簇、超细微粒等)。它们处于原子簇和宏观 物体之间的过渡区域,处于微观体系和宏观体系之 间,是一种典型介观系统。利用超分子化学策略构 筑的超分子纳米粒子同样具有尺寸小和比表面积大 等结构特点,应用到催化领域同样显示出优异的 性能。

Meijer 教授开创了一种构筑纳米粒子的新方 法,即将一条高分子链通过分子内的超分子非共价 作用交联折叠而形成单链聚合物纳米粒子(图 8)<sup>[23,24]</sup>。在纳米粒子内部存在着很多由高分子链 折叠形成的空腔。受到酶催化反应体系中酶分子疏 水空穴对催化反应重要作用的启示,他们进一步将 单链聚合物纳米粒子应用到催化反应体系。首先, 他们[25]合成了一种三元共聚物,其中亲水的聚乙二 醇(PEG)使该高分子具有非常好的水溶性,疏水的 手性均苯三甲酰胺基团(BTA)通过分子间的氢键使 高分子链交联折叠,三苯基膦(SDP)作为催化活性 中心金属铑 Ru 的配体。该聚合物溶解到水溶液中 被证实形成具有手性空腔的单链聚合物纳米粒子. 然后将其作为载体负载金属铑。选取环己酮的转移 氢化反应为模型反应来探究上述具有空腔结构的纳 米粒子的催化性能发现其具有非常高的催化活性。 为了进一步探究 BTA 基团所产生的纳米粒子的结 构效应对于水相中催化酮类底物的转移氢化反应的 作用,他们又设计合成了一系列共聚物并负载铑金 属催化剂<sup>[26]</sup>。研究结果显示,在 SDP-Ru 复合物形 成以后,由 BTA 自组装形成的单链聚合物纳米粒子 中的疏水空腔结构对于催化反应来说并不是决定性 要素。如图9所示,当金属铑和配体配位键合以后



# **图8** 无规共聚物折叠形成单链聚合物纳米粒子的示意图<sup>[23]</sup>

**Fig. 8** Representation of a random-coil polymer that folds into an single-chain polymeric nanoparticle. <sup>[23]</sup>



图9 单链高分子折叠形成微环境催化酮类分子转移氢化反应[25,26]

Fig.9 Supramolecular single-chain folding of polymers affording a compartmentalized catalyst for the transfer hydrogenation of ketones <sup>[25, 26]</sup>

同样会形成疏水微环境,使催化活性中心铑金属处 在一种被隔离的疏水反应空穴中,从而提升其催化 活性。

此外,他们[27]又进一步探究单链聚合物纳米粒 子形成的疏水空腔对于有机小分子催化剂水相体系 中催化效果的影响(图10)。他们设计合成了一种 甲基丙烯酸无规共聚物,同样该聚合物中包含 PEG 和 BTA 单元,不同的是金属配体 SDP 单元被有机小 分子催化剂脯氨酸 L-Pro 替代。经光谱实验证明, 在水溶液中该无规共聚物在 BTA 单元氢键作用下 同样也折叠形成具有空腔结构的纳米粒子。选取对 硝基苯甲醛和环己酮之间的羟醛缩合反应作为模型 反应,发现上述聚合物纳米粒子作为该反应的催化 剂具有很好的催化效果。通过一系列控制实验证 实,负载有机小分子 L-Pro 的单链聚合物纳米粒子 催化体系与之前负载金属铑催化体系不同,由 BTA 单元之间作用形成的疏水空腔对于 L-Pro 单元发挥 其催化活性起着至关重要的作用。更进一步,他们 采用手性 BTA 单元诱导单链聚合物折叠形成具有 手性结构的空腔,并用其催化水相羟醛缩合反应,发 现手性的空腔结构对于该模型反应的立体选择性并 没有太大影响。分析原因,催化活性中心与螺旋堆 积结构距离较远,并未受到影响,同时该手性空腔也 没有对反应的过渡态产生稳定效应。

由于金属纳米粒子具有粒径小,表面曲率大,表 化学进展,2015,27(6):687~703



**图 10** L-脯氨酸修饰聚合物单链折叠形成催化微环境 催化 aldol 反应的示意图<sup>[27]</sup>

Fig. 10 The formation of the compartmentalized catalyst for aldol reaction through single-chain folding of L-proline-functionalized  $polymer^{[27]}$ 

面活化中心多等特点,将其应用到催化体系中能够 很好地提高反应效率而备受科研工作者的关注。然

#### **Review**

而,金属纳米粒子表面的钝化、低分散性,低稳定性 以及持续流失等问题一直制约着金属纳米粒子在催 化领域中的应用。因此,将金属纳米粒子催化剂进 行有效负载成为解决上述问题的一种方法。利用超 分子组装体作为载体负载金属纳米粒子催化剂展示 了很多优势。Kim 等<sup>[28]</sup>利用大环主体葫芦脲[6] (CB[6])在水溶液中制备了一种稳定纳米胶囊组 装体(图11)。该胶囊结构组装体可以作为载体平 台吸附金属离子,在还原条件下金属离子转化为尺 寸均一的金属纳米粒子。在胶囊组装体的稳定作用 下,这些金属纳米粒子可以很好地分散到水体系之 中,并能高效催化水相 Suzuki-Miyaura 和 Buchwald-Hartwig 这两类构筑 C—C 键和 C—N 键的有机反 应。更有意义的是,该催化体系可以被重复利用多 次,同时其催化活性并没有任何损失。





Zhao 等<sup>[29]</sup>利用季铵盐型表面活性剂自组装在 正庚烷中制备了一种反相胶束体系(图12)。通过 静电相互作用,该胶束可以有效吸附包结氯金酸离 子,并在季铵盐抗衡离子溴离子的还原作用下形成 金簇。利用该反相胶束包裹的金簇体系作为催化剂 催化炔基羧酸的环合反应发现,通过静电相互作用, 反应底物能够被有效地推进胶束内核与金簇接触, 从而被催化环合后再释放出来。此外,该催化剂体 系显示出与酶催化类似的底物选择性特性,对反应 性能高的底物显示出高催化活性的零级反应速率。

Monflier 等<sup>[30]</sup>利用环糊精轮烷结构在水溶液中 制备了超分子水凝胶,并将铑金属纳米粒子嵌入到 该凝胶体系中从而获得稳定的金属纳米粒子体系。 将其应用到铑催化的烯烃氢化反应中发现,该催化 体系可以通过温度调控溶胶凝胶过程,调节催化反 应的进行以及产物分离过程。

除了上述将金属纳米粒子嵌入到超分子组装体

·694·



**图 12** 超分子催化剂高活性高选择性催化分子内炔基 羧化反应<sup>[29]</sup>

Fig. 12 Schematic representation of the supramolecular catalyst for highly active and selective intramolecular alkyne carboxylation<sup>[29]</sup>

之中以优化金属纳米粒子的催化性能以外,将合适 的功能基团修饰到金属纳米粒子的表面也同样能够 增强其催化性能。Torok 和 Liu 等<sup>[31]</sup>将巯基环糊精 修饰到钯纳米粒子表面使得金属钯纳米粒子在水中 能够稳定存在。同时修饰在其表面的环糊精单元能 够在水溶液中有效键合反应底物分子而使底物与催 化剂钯更充分地接触,因此该催化体系在烯烃的氢 化还原反应中显示出很好的催化性能。进一步研究 发现,在环糊精修饰钯纳米粒子的催化体系中,环糊 精在纳米粒子表面的定向排列对于提高其催化性能 也起到关键的作用。

与其他金属纳米粒子相比,金纳米粒子作为载 体材料在化学催化应用方面也显示出其独特的优 势。一方面金纳米粒子易于回收利用;更重要的一 方面是通过 Au—S 键可以方便地在金纳米粒子表 面修饰形成稳定的自组装单分子层。这样的有机-无机杂化体系应用到催化领域中可以结合均相催化 和异相催化的优势。在单层自组装膜中嵌入具有催 化活性的功能基团,能够明显提高其催化活性。这 主要归因于催化基团在膜层中的定向排列,周围其 他基团的驱动作用及其所处的特殊微环境影响。更 有意义的是,利用金纳米粒子的多价特性,可以同时 在一个金纳米粒子表面修饰不同的催化基团,从而 可以方便地实现多步反应<sup>[32,33]</sup>。Prins 和 Scrimin 等<sup>[34]</sup>将季铵盐基团通过 Au—S 键修饰到金纳米粒 子表面后,再利用静电相互作用使寡肽分子在金纳 米粒子单层膜表面组装形成肽-纳米粒子复合体,并 将其应用到催化 N-羧苄基苯丙氨酸对硝基苯酯的 酯基转移反应(图13)。研究发现,单独的寡肽分子 并不具有任何催化性能,因此寡肽在金纳米粒子表 面单分子层上的自组装是催化酯基转移反应的先决 条件。分析原因,金纳米粒子单分子层的多价表面

在调控组装体的催化性能时起着重要作用。一方面,组装体的多价表面可以拉近反应底物和催化剂之间的距离;另一方面,其表面微环境偏高的 pH 值可以进一步活化催化剂寡肽分子的催化活性。



## **图 13** 肽在金纳米粒子表面组装形成超分子催化剂催 化酯基转移反应<sup>[34]</sup>

Fig. 13 Supramolecular catalyst formed from self-assembly of peptides on the surface of gold nanoparticle for the transesterification reaction<sup>[34]</sup>

## 3 一维组装体的催化应用

## 3.1 超分子聚合物的催化应用

超分子聚合物是一种由多个小分子量单体通过 非共价作用连接成的一维线状骨架结构的超分子组 装体。由于超分子聚合物整合囊括了超分子化学以 及聚合物材料的诸多优势,其在众多应用方面显示 出极大的优越性。同样,超分子聚合物因其独特的 性质,将其应用到催化反应体系中也引起了众多科 研工作者的研究兴趣。

在催化领域,尤其是不对称催化合成中,催化剂 的流失问题是制约其应用的主要瓶颈之一。因此, 对催化剂进行负载从而使其能够方便的回收和再利 用是解决该问题的一种有效途径。丁奎岭等基于超 分子自组装原理,通过多齿桥联手性配体与金属离 子配位自组装构筑形成有机-无机超分子聚合物。 利用这些组装体的多孔性、手性环境、Lewis 酸性以 及其他催化活性,成功实现了一系列不对称催化反 应。由于这些催化剂组装体构筑过程中未使用任何 载体材料,因此他们称其为"自负载"催化剂[35](图 14)。他们利用双齿配体和金属离子之间的配位作 用自组装形成一系列超分子配位聚合物,通常因其 在有机溶剂中的溶解性很差而被应用在非均相不对 称催化中。当反应物和催化剂作用以后,金属离子 提供催化活性中心,手性配体等提供手性环境,从而 使底物转化成光学活性产物。进一步深入研究发

现,由不同桥联结构的手性配体构筑的超分子聚合物对化学反应的反应活性以及立体选择性的影响差别非常大<sup>[36~38]</sup>。该结果归因于不同结构桥联手性配体构筑的超分子聚合物组装体的微孔大小以及手性微环境不同所致,因此设计合成具有不同结构的桥联手性配体是构筑自负载催化剂的关键工作。相比于共价键的合成方法,通过超分子非共价作用构筑具有不同结构的手性桥联配体,可以避免大量繁琐的合成步骤。2006年,他们<sup>[39]</sup>报道了一种通过氢键作用和金属配体配位作用的正交自组装方式构筑非均相不对称催化剂的方法。如图式2所示,他们将脲基嘧啶酮单元(Up)和联萘酚手性配体(Monophos)连接起来,在溶液中,脲基嘧啶酮单元通过分子间的氢键作用而将两个手性配体非共价连

通过分于间的氢键作用而将两个手性配体非共价连接形成双齿手性配体,再利用具有催化活性的金属 铑和联萘酚手性配体之间的配位作用即可获得一维 线状超分子聚合物。利用该超分子聚合物作为非均 相自负载催化剂,用于脱氢氨基酸和烯胺衍生物等 的催化氢化反应,结果显示非常少的催化剂用量便 可以在甲苯中定量转化高对映选择性的氢化产物 (ee 值 91%~96%)。更有意义的是,该自负载催化 剂至少能够重复使用 10 次,且可定量、收率不变的 对映选择性获得还原产物。



**图 14** 通过非共价作用组装的自负载催化剂的示意 图<sup>[38, 39]</sup>

Fig. 14 Schematic representation of the strategy for generation of immobilized catalyst through non-covalent interactions  $^{[38,\ 39]}$ 

2010年,他们<sup>[40]</sup>又进一步将两种不同金属配体单元(三联吡啶 Tpy 和手性联萘酚 Feringa's MonoPhos)通过共价键的方式连接形成多齿配体,并使用该配体和两种不同的金属铁(II)和铑(I) 之间的选择性正交金属配体作用构筑含有双金属的一维线状超分子聚合物。进一步,使用该超分子聚合物。进一步,使用该超分子聚合物作为非均相手性催化剂催化氢化脱氢氨基酸、烯胺以及衣康酸衍生物。催化结果显示,该催化剂具有非常高的催化活性,能够定量高对映选择性地





**Orthogonal Coordination Interactions** 



图式 2 通过非共价键合成自负载催化剂<sup>[39,40]</sup> Scheme 2 Synthesis of self-supported catalyst through non-covalent interactions<sup>[39,40]</sup>

催化合成光学活性的氢化产物。

虽然对催化剂进行负载以后,催化剂流失问题 能够得到明显改善,但是负载后催化剂的催化效率 又成为制约其应用的一个问题。韩国的 Jun 课题组 依据非共价氢键作用受温度影响的特性,设计开发 了一种可循环高效使用的自组装负载催化剂体系。 在先前的工作中,他们报道了一种结合金属催化和 有机催化协同作用的螯合参与加氢酰化催化体 系<sup>[41]</sup>。在此基础之上,他们<sup>[42]</sup>又分别把具有能够 产生分子间氢键作用的巴比妥分子共价键修饰到金 属铑催化剂和2-氨基吡啶有机分子催化剂上。在 加热的条件下,巴比妥分子之间的氢键遭到破坏,从 而在溶液中进行高效均相催化醛类或苄醇与烯烃分 子间的加氢酰化反应。当反应结束后,将反应体系 温度降低,巴比妥分子间氢键增强从而形成超分子 聚合物而从溶液中沉淀出来,达到有效分离催化剂 并回收再利用的目的。进一步研究发现,向上述体 系中加入 5-辛基-2,4,6-三氨基嘧啶作为超分子聚 合物形成的介导分子以后,同样也能够实现加氢酰 化的完成以及催化剂的回收<sup>[43]</sup>。深入研究发现,上 述体系中如果没有巴比妥分子修饰 2-氨基吡啶有 机催化剂存在下,仅在介导分子以及巴比妥分子修 饰金属铑催化剂催化条件下,也能够有少量加氢酰 化产物生成。因此,作者推测介导分子5-辛基-2,4, 6-三氨基嘧啶除了作为氢键自组装体的构筑分子以 外,也发挥着螯合协助辅助加氢酰化催化的功能。 进一步,他们又探究了一系列有机介导分子与巴比 妥分子修饰金属铑催化剂结合对催化加氢酰化反应 的影响,发现2,6-二氨基吡啶分子具有非常好的催 化效果。如图 15 所示,在2.6-二氨基吡啶分子介导 巴比妥分子形成分子间氢键以及金属铑与有机膦配

.696.

体配位作用之下,催化剂各组分在溶液中也形成了 一维线状超分子聚合物。高温条件下,均相体系中 金属铑催化与介导分子 2,6-二氨基吡啶的螯合辅 助催化共同作用下,实现高效加氢酰化反应。反应 结束后降低温度,超分子聚合物形成而从溶液中沉 底出来,同样能够实现催化剂的简单方便分离。



**图 15** 循环利用的自组装负载催化剂的示意图<sup>[43]</sup> **Fig. 15** Schematic representation of the recyclable selfassembly-supported catalyst<sup>[43]</sup>

3.2 纳米纤维的催化应用

纳米纤维是指直径为纳米尺度而长度较大的具 有一定长径比的线状材料。同样,纳米纤维超分子 组装体的一个维度处于纳米尺寸范围内使其本身的 物理和化学性能有所改变,尤其是在纳米尺度上尺 寸越小时,表面积越大,表面能增大,极不稳定,易于 与其他原子结合,显示出较强的活性。因此,将其应 用到催化体系之中也同样会发挥其独特的优势。

卟啉分子由于其独特性质而作为一种大环主体 分子在超分子化学领域被广泛的应用。此外,卟啉 分子所具有的光敏性质,使其能够在紫外或可见光 照射作用下有效释放单线态氧,进而催化很多化学 反应。将卟啉分子通过非共价作用构筑形成超分子 组装体在催化应用方面将会显示出巨大的优势。 Elemans 等<sup>[44]</sup>将锰卟啉分子修饰在均苯三甲酸上形 成三元卟啉共轭体分子。在有机溶剂中,通过均苯 三甲酸分子间氢键以及卟啉环的 π-π 堆积作用,该 三元卟啉共轭体分子能够堆叠形成一维螺旋纤维状 结构。在光照条件下,这个纤维状组装体能够很好 地催化苯乙烯的环氧化反应。进一步实验证明,该 反应的机理是通过卟啉分子受光激发敏化后触发形 成单线态氧,进而高活性氧与苯乙烯分子作用生成 环氧化物。当向纤维状组装体中加入轴向配体三乙 烯二胺并与卟啉分子发生轴向配位作用后,如图 16 所示,在组装体之中形成了很多空腔结构,苯乙烯底 物进入到空腔中通过苯环和卟啉环之间的 π-π 相 互作用能够有效控制反应的立体选择性。



**图 16** 超分子组装体催化剂堆积模式的示意图<sup>[44]</sup> **Fig. 16** Schematic representation of the proposed stack mode of the supramolecular assembly catalyst<sup>[44]</sup>

Grohn 等<sup>[45]</sup>将阳离子型卟啉分子通过静电相互 作用与分子刷型磺酸化聚苯乙烯组装形成纤维状超 分子组装体(图 17)。利用该组装体催化碘离子的 氧化反应,发现与单独卟啉单体相比,组装体的催化 效率提高了8倍,原因是卟啉单体与分子刷型聚合 物组装后能够有效防止卟啉分子的自聚集。进一步 采取这种简单的方式就可以将不同卟啉单体与不同 聚合物载体结合构筑不同超分子组装体。

Liu 等<sup>[46]</sup>将一种多金属氧酸盐六钒氧簇和烷基 链通过共价键连接形成有机无机杂化两亲性表面活 性剂。在水溶液中,两亲性杂化分子由疏水作用驱动 迅速聚集形成胶束结构组装体。进一步,胶束结构组 装体在抗衡离子介导静电作用以及氢键等协同作用 下继续聚集形成一维纤维结构超分子组装体。在一 维纤维状组装体中,由于大多数具有催化活性的六钒 氧簇单元暴露在组装体表面,因此将其作为有机硫化



综述与评论

图 17 超分子组装体形成以及光催化的示意图<sup>[45]</sup> Fig. 17 Schematic representation of the supramolecular structure formation and photocatalysis<sup>[45]</sup>

物的氧化反应催化剂时显示出非常高的催化活性。 并且,该组装体能够被有效地回收重复利用。

多肽是介于氨基酸和蛋白质之间的一类物质, 由氨基酸按照一定顺序通过肽键连接形成。多肽分 子利用其肽键间氢键作用以及氨基酸残基间静电作 用、疏水作用和 π-π 堆积作用进行分子组装构筑出 超分子组装体,其中包括很多纳米纤维结构组装 体[47]。在多肽分子中,很多氨基酸残基都具有催化 活性或者能够作为金属催化剂载体。因此,很多研 究工作报道了基于多肽组装体作为催化剂高效实现 化学转化。Stupp 等<sup>[48]</sup>将序列为 KLLLAAA 的寡肽 分子用烷基链进行共价键修饰形成寡肽两亲性分 子,该分子通过烷基链的疏水作用和寡肽分子中氨 基酸片段间形成的 β-折叠作用共同驱动形成一维 纳米纤维结构。由于纤维组装体中存在很多组氨酸 残基,其中的咪唑基团具有非常好的催化性能。因 此,选取2,4-二硝基苯酯的水解反应为模型反应, 探究该组装体的催化性能,发现该一维纤维状结构 组装体具有很高的催化底物水解活性。如图式3所 示,去除两亲性寡肽分子的疏水烷基链或者在寡肽 序列中引入脯氨酸基团又合成了三种参比化合物。 在参比化合物中,由于缺少了疏水链的疏水聚集作 用或者脯氨酸分子影响寡肽分子间的β-折叠作用, 其只能聚集形成球形结构纳米粒子。这些球形纳米 粒子中同样包含有催化活性组氨酸的咪唑基团。然 而与一维纤维状结构组装体相比,球形纳米粒子的 催化活性降低很多。作者推测,在一维纤维状结构 组装体中分子堆积的内部结构对于催化底物分子的 水解产生了重要作用。

2012年,Guler等<sup>[49]</sup>也利用两亲性肽分子在水 溶液中自组装构筑纳米纤维结构的组装体,并通过 组装体中的组氨酸残基中的咪唑基团与金属钯离子 配位形成金属钯离子包裹的纳米纤维。经过进一步 的抗坏血酸还原作用,二价钯离子在纳米纤维模板 上形成零价钯纳米粒子。在水相中,该金属钯-寡肽





形成的纤维组装体能够高效催化 Suzuki 偶联反应, 尤其对反应活性较低的溴苯和氯苯也同样显示出很 好的催化活性。



**图 18** 两亲性肽分子自组装以及作为催化剂催化 Suzuki 偶联反应<sup>[49]</sup>

**Fig. 18** Self-assembly of peptide amphiphile molecules and used as catalyst for Suzuki coupling reaction<sup>[49]</sup>

#### 3.3 纳米管的催化应用

.698.

纳米管作为一种具有特殊结构的一维纳米材 料,具有许多异常的力学、电学和化学性能。近些 年,随着纳米材料研究的不断深入其应用前景也不 断地展现。采用自组装方法构筑形成的纳米管同样 具有高比表面积、高稳定性、明显的内外表面以及开 放的端口,从而使自组装形成的纳米管材料具有特 异的催化功能。

Liu 等<sup>[50]</sup> 报道了一种通过环糊精和烷基链修饰 金刚烷分子主客体包结作用形成超两亲分子的自组 装构筑有机纳米管的方法。因此,通过将具有谷胱 甘肽过氧化物酶催化活性单元修饰到环糊精上即可 实现对有机纳米管组装体的功能化修饰。如图 19 所示,利用分子印迹策略调控自组装有机纳米管表 面催化基团的位点分布,可以有效实现该功能化有 机纳米管状组装体的催化活性。更进一步,他们<sup>[51]</sup> 又采用具有温敏性质的聚异丙基丙烯酰胺高分子链 (PNIPAM)和具有谷胱甘肽过氧化物酶催化活性的 碲修饰环糊精,并将其与烷基链修饰金刚烷键合后 自组装形成具有催化活性的有机纳米管。通过升高 温度使 PNIPAM 发生疏水坍塌,从而破坏有机管状 组装体结构,同时坍塌的高分子链将催化活性碲基 团覆盖而使其失去催化活性。降低温度,管状结构 组装体重新形成后依旧具有催化活性。因此,通过 调节温度可以控制开关组装体的催化活性。

我们课题组<sup>[52]</sup>选取酞菁轴向桥联的全甲基化 环糊精和疏水烷基链修饰的阴离子卟啉分子进行主 客体键合构筑超分子有机纳米管。如图 20 所示,主 体分子中酞菁单元能够调节组装体的曲率从而能够 有效避免囊泡或胶束等其他结构的组装体形成;同 时阴离子型卟啉分子中羧酸基团能够吸附键合金属 催化剂钯离子。负载了金属钯的有机纳米管在水溶 液中室温条件下就可以高效催化 Suzuki 偶联反应。 分析原因,有机纳米管的高比表面积以及羧酸强的 键合金属的锚点作用能够增加底物与催化剂金属钯 的充分接触。此外,有机纳米管的中空管道便于反 应底物的物质交换而进一步加快反应速率。



## **图 19** 有机纳米管自组装多层堆积结构以及其表面过 氧化物歧化酶催化活性中心<sup>[50]</sup>

**Fig. 19** Schematic representation of the possible selfassembled multilayers of nanotube and the CPx catalytic center on nanotubes <sup>[50]</sup>



**Fig. 20** Schematic representation of the tubular selfassembly<sup>[52]</sup>

Liu 等<sup>[53]</sup>报道了在铜离子介导下 bola 型谷氨酸分子能够自组装形成有机纳米管组装体。该组装体在水溶液中能够有效催化环戊二烯和氮杂查尔酮分子间的 Diels-Alder 环加成反应(图 21)。铜离子能够在有机纳米管表面高密度富集从而能够作为Lewis 酸催化剂催化反应高效完成。对催化反应的产物结构进行分析发现,该有机纳米管组装体同样对 Diels-Alder 环加成反应有明显立体选择性作用。通过控制实验,他们认为有机纳米管的手性微环境是促使反应立体选择性完成的主要原因。





Liu 等<sup>[54]</sup>利用一种两亲性寡肽分子(Fmoe-FFH-CONH<sub>2</sub>)在溶液中自组装形成纳米管状组装 体。由于寡肽分子中的咪唑基团所具有的催化活性 使该纳米管能够有效催化对硝基苯酯的水解反应。 他们采用精氨酸分子将寡肽分子中的组氨酸基团进 行替换形成结构类似的肽分子(Fmoe-FFR-CONH<sub>2</sub>)。利用两种寡肽分子进行共组装同样形成 纳米管状结构组装体。该组装体对模型水解反应具 有更高的催化活性。在共组装形成的纳米管组装体 中,纳米管能够作为键合底物的位点,同时组氨酸中 咪唑催化底物水解;此外,精氨酸的胍基基团能够有 效稳定底物水解反应的过渡态。因此,共组装寡肽 纳米管具有更高催化性能(图式4)。

Komatsu 等<sup>[55]</sup>在聚碳酸酯微孔膜内将人血清白蛋白和聚精氨酸进行层层自组装形成多层蛋白纳米管,然后将葡萄糖苷酶作为最后一层吸附到蛋白纳



图式 4 肽纳米管催化 PNPA 水解可能的机理<sup>[54]</sup> Scheme 4 Schematic representation of the possible mechanism for the cleavage of PNPA catalyzed by peptide nanotube<sup>[54]</sup>

米管内部。最后将外层聚碳酸酯水解除去而获得具 有酶负载内表面的蛋白纳米管组装体。在水溶液 中,该组装体能够捕获荧光底物 4-甲基-伞形基-α-D-吡喃葡糖糖进入其一维孔穴中,进一步通过葡萄 糖苷酶将其水解成葡萄糖。

### 4 二维组装体的催化应用

层状膜结构材料催化体系具有选择性高、活性 强,能够将多步过程合为单步过程等特点。二维超 分子组装体所具有的特殊界面性质,使其在催化应 用中展现出独特优势。然而,膜组装体的稳定性等 问题限制了其在催化领域中的应用。因此,基于二 维层状结构超分子组装体在催化体系中的应用很少 报道。

Ferreira 等<sup>[56]</sup>通过静电相互作用层层自组装方 式将两种酶,葡萄糖氧化酶和转化酶,以不同排列方 式组装形成薄膜状组装体。进一步实验发现,经优 化排列的双酶薄膜可以有效完成酶催化串联反应。 其中,蔗糖在转化酶作用下转化成葡萄糖和果糖。 反应中生成的葡萄糖继续在葡萄糖氧化酶的作用下 转化生成葡萄糖酸和双氧水。

Ju 等<sup>[57]</sup>将栅栏形铁卟啉和碳纳米管通过非共 价作用制成纳米复合物,进而再将该复合物与金纳 米粒子在电极表面自组装形成单层薄膜。利用该单 层膜制得的改性电极显示出非常好的电催化还原氧 的电催化活性。其中,碳纳米管能够有效吸附具有 催化活性的铁卟啉分子,进而加速铁卟啉与电极间 的电子转移实现对氧气的电催化还原反应。

### 5 三维组装体的催化应用

5.1 凝胶的催化应用 如上文所述,分子单元通过分子间非共价作用 沿一维方向排列能够形成具有一定长径比的一维线 状纳米纤维。进一步,这些纳米纤维通过交联作用 而形成三维空间网状结构组装体,并在结构空隙中 充满了作为分散介质的液体形成凝胶。由于凝胶组 装体中充满的液体仍然保留着流动性能,三维网络 骨架的动态固体特性以及固液界面特殊的理化性 能,使得凝胶应用到催化体系中能够发挥其特殊 优势。

由于凝胶组装体的三维网状结构中能够装载很 多物质,加之其空穴中特殊的微环境,使得凝胶成为 一种非常好的载体装载具有催化活性的物质。Xu 等[58]利用修饰的氨基酸衍生物构筑了凝胶体系,并 通过简单混合方式能够将辣根过氧化物酶、虫漆酶 以及胰凝乳蛋白酶等装载其中。选取焦棓酸的氧化 反应作为模型反应以探究装载酶分子凝胶体系的催 化性能,实验发现在有机相中该凝胶体系具有非常 高的催化活性。凝胶三维空腔结构的亲水特性有利 于反应底物进入,同时装载在空穴中的酶分子所处 的合适微环境使得其构象改变更为容易,综合以上 因素,装载在凝胶中的酶分子具有更高的催化活性。 此外,酶分子被凝胶装载后,其稳定性也显著提高, 而且酶分子能够实现回收再利用。然而,凝胶制备 过程中通常涉及到 pH、离子强度以及温度改变等步 骤,因而对于热不稳定酶分子的装载是个瓶颈。Xu 等[59]设计了一种新颖的方法装载这些热不稳定的 酶分子。他们通过酶促成凝的方式成功将酸性磷酸 酶装载到凝胶体系,并发现被凝胶装载的酶分子的 活性以及稳定性都得到明显提升。为了进一步探究 凝胶体系装载人工模拟酶分子以后是否也同样能够 提高其催化活性,他们<sup>[60,61]</sup>将氯高铁血红素以及一 系列亚铁血红素人工模拟分子装载到凝胶体系中, 并分别在水相和有机相中检测其催化活性。研究发 现,被凝胶体系装载的人工模拟酶分子的反应活性 也同样得到显著提升。他们解释上述现象的原因是 超分子凝胶体系能够有效阻止人工模拟酶分子的聚 集以及降解,同时凝胶的三维网状结构有利于反应 底物的传输扩散。虽然并不能获得凝胶负载模拟酶 体系的详细分子信息,但是他们认为凝胶因子之间 以及凝胶因子和水分子之间的非共价作用使得催化 体系具有很好的柔韧性可以协助反应底物和产物的 传输,进而起到提高催化剂的催化活性的协助作用。

除了上述利用凝胶组装体装载酶分子等催化剂 以外,如果形成凝胶的成凝因子中含有能够和金属 配位的配体基团时,凝胶体系同样可以装载金属催

.700.



**图 22** 超分子凝胶包载氯高铁血红素催化焦棓酸过氧 化反应的示意图<sup>[61]</sup>

Fig. 22 Schematic representation of the artificial enzymecatalyzed peroxidation of pyrogallol catalyzed by hemin chloride encapsulated by the supramolecular gel<sup>[61]</sup>

化剂。2005年, Miravet 和 Escuder 将异烟碱基团引 入到成凝因子中, 形成含有自由有机配体的凝胶体 系<sup>[62]</sup>。随后,将钯离子溶液加入到上述凝胶中, 钯 离子通过扩散作用进入到凝胶内部并与配体产生配 位作用, 形成稳定的凝胶负载金属钯离子催化剂。 该催化体系能够有效催化苄醇的氧化反应。此外, 通过金属配体间的配位作用形成三维网状结构组装 体也是制备自负载金属催化剂凝胶的方法, 其中的 金属离子发挥催化功能。例如, Su 等<sup>[63]</sup>利用金属 钯离子与半刚性三齿配体通过分子间非共价的配位 作用、氢键作用以及 π-π 堆积作用构筑成凝胶体 系。该组装体作为催化剂能够有效催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应。

如果将具有催化活性的有机小分子引入到成凝 因子后形成的凝胶也会具有独特的催化性能。 Miravet和Escuder等合成了一系列L-脯氨酸-L-缬氨 酸二肽类小分子成凝因子(如图式5)。这些分子在 乙腈、硝基烷烃(硝基甲烷、硝基乙烷)以及甲苯中 都能组装聚集形成凝胶。以对硝基苯甲醛和丙酮之



图式 5 L-脯氨酸类衍生物分子结构式<sup>[64-67]</sup> Scheme 5 Chemical structures of the L-Pro derivatives<sup>[64-67]</sup>

间的羟醛缩合反应作为基准反应,分子1a~c溶液 相具有中等活性的立体选择性催化效率。在乙腈中 形成凝胶以后,由于其在凝胶中的排列结构致使吡 咯环单元中二级胺的碱性明显增强从而展现出与溶 液中游离分子不同的催化性能。凝胶能够使羟醛缩 合产物发生碱催化的外消旋化反应,因而其对羟醛 缩合反应并没有很好的立体选择性催化效果<sup>[64]</sup>。 进一步,他们[65]又合成了一种类似结构的两亲性分 子2.其在水溶液中能够组装形成凝胶。在5℃时. 该凝胶能够高产率、高立体选择性地催化对硝基苯 甲醛和环己酮之间的羟醛缩合反应。与溶液态相 比,有机小分子成凝以后形成的三维网状结构使其 分子结构变得僵化,同时组装体也限制了反应底物 的分子运动。综上两点使得凝胶2具有很好的催化 效果。对于分子 1c 在硝基烷烃类溶剂中形成的凝 胶组装体,其脯氨酸吡咯环中二级胺的碱性也同样 由于组装堆积作用而增强(图 23)[66]。因此,其能 够有效催化硝基烷烃和醛类分子之间的亨利反应。 进一步实验发现,对于亨利反应而言,只有分子1c 形成凝胶以后才具有催化活性,因为凝胶解聚以后 限制了氮杂羟醛缩合反应效率而使反应通过另外一 条路径转变成为烯烃。此外,由于分子1c在硝基甲 烷和硝基乙烷中聚集形成的凝胶结构有所不同致使 其在两种溶剂中催化亨利反应的速率明显不同,可 见形成的凝胶微结构对催化活性的控制至关重要。 更进一步,他们<sup>[67]</sup>又用分子 1b 在甲苯中形成的凝 胶作为催化剂,探究了其对环己酮和反式硝基苯乙 烯之间的迈克尔加成反应的催化性能。实验发现, 对于不同浓度1b形成的凝胶组装体催化该反应时, 所获得产物的立体构型明显不同。因此,他们推测



#### 图 23 凝胶和溶液中推测催化机理[66]

Fig. 23 Proposed different mechanism in gel and in solution  $^{\left\lceil 66\right\rceil }$ 

不同浓度分子 1b 形成的凝胶组装体的微结构存在 差别致使其按照不同机理催化该迈克尔加成反应。 5.2 框架结构体系的催化应用

简单结构分子单元通过分子间非共价(如氢 键、配位键等)自组装能够交联构筑形成三维网络 框架结构。由于这类骨架结构材料所具有的化学结 构多样性、可控性,尤其是其独特的孔结构,使其在 催化领域具有巨大的应用前景。在框架结构的材料 中,以金属离子为连接点,有机配体为支撑通过配位 作用构筑形成空间三维延伸的金属有机框架 (metal-organic framework, MOF)材料,由于其具有 非常高比表面积的孔结构而在催化应用领域有广泛 前景<sup>[68]</sup>。

Nguyen 和 Hupp 等<sup>[69]</sup>利用 1,2,4,5-四苯羧酸 苯和 5,15-二吡啶-10,20-二(五氟苯基)-卟啉两种 配体与锌离子配位构筑了混合配体的骨架结构材 料,并将其作为催化剂催化酰基转移反应。如图 24 所示,利用该骨架结构作为催化剂时,反应速率提高 了 2420 倍。进一步实验证明,骨架材料的孔结构能 够有效吸附反应底物使其在孔腔内富集,从而使反 应速率加快 2~3.5 个数量级。此外,底物乙酰基咪 唑在孔腔内与不饱和卟啉-锌金属配位以后能够活 化其 Lewis 酸性也能使反应加速 22 倍。在 MOF 材 料中,通过设计并引入合适的有机配体和具有催化 活性的金属位点或结构模块,可以直接将 MOF 作为 催化剂使用。



**图 24** 金属有机骨架结构材料的合成以及催化酰基转移反应的可能机理<sup>[69]</sup>

**Fig. 24** Synthesis of metal-organic framework material and the possible mechanism of acyl-transfer reaction<sup>[69]</sup>

此外,将 MOF 材料作为一种载体材料使用,在 其中引入具有催化活性的基团、纳米粒子等,同样在 催化应用方面具有非常优异的活性。Liu 等利用均 苯三甲酸和铜离子配位构筑了一个金属羧酸类金属 有机框架结构材料。进一步,他们将一系列具有优 异催化性能的前过渡金属的多氧阴离子簇,即多金 属氧酸盐(polyoxometals, POM)装载到该 MOF 中, 并将其作为非均相催化剂催化酯水解反应。实验表 明,这类化合物具有很高的催化活性,而且在水溶液 中也并没有观察到催化剂钝化现象<sup>[70]</sup>。同时,该催 化体系还显示出与孔道相关的尺寸选择性效应。更 进一步,他们又采用装载了 POM 的骨架结构材料进 行催化分解甲基膦酸二甲酯(DMMP)神经毒气模拟 剂研究。实验表明,骨架结构对 DMMP 具有优异的 吸附性能,而且能够通过简单的水解反应实现对其 分解。因此,其在消除神经毒气方面具有应用前 景<sup>[71]</sup>。

#### 6 结论与展望

分子自组装是超分子化学的核心。利用自组装 策略构筑的超分子组装体是高度组织、高级有序、结 构化、功能化的复杂系统,其优势在于它不仅兼具了 组装体中各个结构单元的优点,而且组装体的整体 性能高于各单元性能的简单叠加。因此,超分子科 学家能够在分子水平上创造新物质,从而促进众多 科学领域的技术革新。同样,将超分子组装体应用 到催化体系之中,其能够为反应底物提供合适的、空 间限域的微环境,进而在提高化学反应的效率以及 选择性方面展现出独特的优势。因此,构建性能优 异的超分子组装体催化剂具有广泛潜在的应用 前景。

经过近十几年的发展,基于超分子组装体的催 化体系被设计开发并展示出优异的催化性能。但 是,组装体的超分子结构与其催化效果之间的构效 关系仍是超分子科学家们今后亟待解决的重要问 题。此外,调控超分子组装体的不同维度的形貌转 换进而调节其催化性能亦是一项挑战性工作。总 之,开发高效稳定、环保价廉、结构可控的超分子组 装体催化剂是超分子化学领域的重要研究方向。

#### 参考文献

- Vriezema D M, Aragones M C, Elemans J, Cornelissen J, Rowan A E, Nolte R J M. Chem. Rev., 2005, 105: 1445.
- [2] Chen L, Li C J. Org. Lett., 2004, 6: 3151.

·702·

- [3] Kobayashi S, Wakabayashi T, Nagayama S, Oyamada H. Tetrahedron Lett., 1997, 38: 4559.
- [4] Kobayashi S, Wakabayashi T. Tetrahedron Lett., 1998, 39: 5389.
- [5] Luo S, Mi X, Liu S, Xu H, Cheng J P. Chem. Commun., 2006: 3687.
- [6] Luo S, Xu H, Li J, Zhang L, Mi X, Zheng X, Cheng J P. Tetrahedron, 2007, 63: 11307.
- $\left[ \begin{array}{c} 7 \end{array} \right]$   $\quad Otto \; S \, , \; Engberts \; J \; B \; F \; N \, , \; Kwak \; J \; C \; T \! . \; J \! . \; Am . \; Chem . \; Soc. \; ,$

1998, 120: 9517.

- [8] Motoda D, Kinoshita H, Shinokubo H, Oshima K. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43: 1860.
- [9] Ryu J H, Jang C J, Yoo Y S, Lim S G, Lee M. J. Org. Chem., 2005, 70: 8956.
- [10] Li J, Tang Y, Wang Q, Li X, Cun L, Zhang X, Zhu J, Li L, Deng J. J. Am. Chem. Soc. , 2012, 134: 18522.
- [11] Yin Y, Huang X, Lv C, Wang L, Yu S, Luo Q, Xu J, Liu J. Macromol. Biosci., 2010, 10: 1505.
- [12] Xiao R, Zhou L, Dong Z, Gao Y, Liu J. Chin. J. Chem . 2014, 32: 37.
- [13] Schenning A, Spelberg J H L, Hubert D H W, Feiters M C, Nolte R J M. Chem. Eur. J., 1998, 4: 871.
- [14] Rispens T, Engberts J B F N. Org. Lett., 2001, 3:941.
- $\left[\,15\,\right]$   $\,$  Li H R, Wu L Z, Tung C H. Chem. Commun. , 2000 , 1085.
- [16] Li H R, Wu L Z, Tung C H. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 2446.
- [17] Qin L, Zhang L, Jin Q, Zhang J, Han B, Liu M. Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52: 7761.
- [18] Zhang B, Jiang Z, Zhou X, Lu S, Li J, Liu Y, Li C. Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51: 13159.
- [19] Gao Q, Liu Y, Lu S M, Li J, Li C. Green Chem. , 2011, 13: 1983.
- [20] Li J, Hu S, Luo S, Cheng J P. Eur. J. Org. Chem., 2009, 2009: 132.
- [21] Spulber M, Baumann P, Saxer S S, Pieles U, Meier W, Bruns N. Biomacromolecules, 2014, 15: 1469.
- [22] Vriezema D M, Garcia P M L, Oltra N S, Hatzakis N S, Kuiper S M, Nolte R J M, Rowan A E, van Hest J C M. Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46: 7378.
- [23] Berda E B, Foster E J, Meijer E W. Macromolecules, 2010, 43: 1430.
- [24] Bonomi R, Cazzolaro A, Sansone A, Scrimin P, Prins L J. Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50: 2307.
- [25] Terashima T, Mes T, De Greef T F A, Gillissen M A J, Besenius P, Palmans A R A, Meijer E W. J. Am. Chem. Soc., 2011, 133: 4742.
- [26] Artar M, Terashima T, Sawamoto M, Meijer E W, Palmans A R A. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2014, 52: 12.
- [27] Huerta E, Stals P J M, Meijer E W, Palmans A R A. Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52: 2906.
- [28] Yun G, Hassan Z, Lee J, Kim J, Lee N S, Kim N H, Baek K, Hwang I, Park C G, Kim K. Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53: 6414.
- [29] Lee L C, Zhao Y. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136: 5579.
- [30] Leger B, Menuel S, Ponchel A, Hapiot F, Monflier E. Adv. Synth. Catal., 2012, 354: 1269.
- [31] Mhadgut S C, Palaniappan K, Thimmaiah M, Hackney S A, Torok B, Liu J. Chem. Commun., 2005, 3207.
- [32] Zaupa G, Mora C, Bonomi R, Prins L J, Scrimin P. Chem. Eur. J., 2011, 17: 4879.
- [33] Pieters G, Prins L J. New J. Chem. , 2012, 36: 1931.

#### 赵 金等:超分子组装体在催化领域中的应用

- [34] Zaramella D, Scrimin P, Prins L J. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134: 8396.
- [35] Wang Z, Chen G, Ding K. Chem. Rev., 2009, 109: 322.
- [36] Liang Y X, Jing Q, Li X, Shi L, Ding K L. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 7694.
- [37] Shi L, Wang X, Sandoval C A, Wang Z, Li H, Wu J, Yu L, Ding K. Chem. Eur. J., 2009, 15: 9855.
- [38] 石磊(Shi L), 王正(Wang Z), 王兴旺(Wang X W), 李明星 (Li M X), 丁奎岭(Ding K L). 有机化学(Chinese Journal of Organic Chemistry), 2006, 10: 1444.
- [39] Shi L, Wang X, Sandoval C A, Li M, Qi Q, Li Z, Ding K. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45: 4108.
- [40] Yu L, Wang Z, Wu J, Tu S, Ding K. Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49: 3627.
- [41] Park Y J, Park J W, Jun C H. Acc. Chem. Res., 2008, 41: 222.
- [42] Kim D W, Lim S G, Jun C H. Org. Lett., 2006, 8: 2937.
- [43] Park J W, Park J H, Jun C H. J. Org. Chem., 2008, 73: 5598.
- [44] De Torres M, van Hameren R, Nolte R J M, Rowan A E, Elemans J A A W. Chem. Commun., 2013, 49: 10787.
- [45] Fruehbeiβer S, Grohn F. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134: 14267.
- [46] Yin P, Bayaguud A, Cheng P, Haso F, Hu L, Wang J, Vezenov D, Winans R E, Hao J, Li T, Wei Y, Liu T. Chem. Eur. J., 2014, 20: 9589.
- [47] Escuder B, Rodriguez-Llansola F, Miravet J F. New J. Chem., 2010, 34: 1044.
- [48] Guler M O, Stupp S I. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 12082.
- [49] Khalily M A, Ustahuseyin O, Garifullin R, Genc R, Guler MO. Chem. Commun., 2012, 48: 11358.
- [50] Tang Y, Zhou L, Li J, Luo Q, Huang X, Wu P, Wang Y, Xu J, Shen J, Liu J. Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49: 3920.
- [51] Wang L, Zou H, Dong Z, Zhou L, Li J, Luo Q, Zhu J, Xu J, Liu J. Langmuir, 2014, 30: 4013.
- [52] Li Z Q, Zhang Y M, Chen Y, Liu Y. Chem. Eur. J., 2014, 20: 8566.

- [53] Jin Q, Zhang L, Cao H, Wang T, Zhu X, Jiang J, Liu M. Langmuir, 2011, 27: 13847.
- [54] Huang Z, Guan S, Wang Y, Shi G, Cao L, Gao Y, Dong Z, Xu J, Luo Q, Liu J. J. Mater. Chem. B, 2013, 1: 2297.
- [55] Komatsu T, Terada H, Kobayashi N. Chem. Eur. J., 2011, 17: 1849.
- [56] De Oliveira R F, de Moraes M L, Oliveira O N, Ferreira M. J. Phys. Chem. C, 2011, 115: 19136.
- [57] Liu Y, Yan Y L, Lei J, Wu F, Ju H. Electrochem. Commun., 2007, 9: 2564.
- [58] Wang Q, Yang Z, Wang L, Ma M, Xu B. Chem. Commun., 2007, 1032.
- [59] Wang Q, Yang Z, Gao Y, Ge W, Wang L, Xu B. Soft Matter, 2008, 4: 550.
- [60] Wang Q, Yang Z, Zhang X, Xiao X, Chang C K, Xu B. Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46: 4285.
- [61] Wang Q, Yang Z, Ma M, Chang C K, Xu B. Chem. Eur. J., 2008, 14: 5073.
- $\left[\,62\,\right]$   $\,$  Miravet J F, Escuder B. Chem. Commun. , 2005 , 5796.
- [63] Liu Y R, He L, Zhang J, Wang X, Su C Y. Chem. Mater., 2009, 21: 557.
- [64] Rodriguez-Llansola F, Escuder B, Miravet J F. Org. Biomol. Chem., 2009, 7: 3091.
- [65] Rodriguez-Llansola F, Miravet J F, Escuder B. Chem. Commun., 2009, 7303.
- [66] Rodriguez-Llansola F, Escuder B, Miravet J F. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131: 11478.
- [67] Rodriguez-Llansola F, Miravet J F, Escuder B. Chem. Eur. J., 2010, 16: 8480.
- [68] Sharma C V K, Broker G A, Huddleston J G, Baldwin J W, Metzger R M, Rogers R D. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 1137.
- [69] Shultz A M, Farha O K, Hupp J T, Nguyen S T. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131: 4204.
- [70] Sun C Y, Liu S X, Liang D D, Shao K Z, Ren Y H, Su Z M.
   J. Am. Chem. Soc., 2009, 131: 1883.
- [71] Ma F J, Liu S X, Sun C Y, Liang D D, Ren G J, Wei F, Chen Y G, Su Z M. J. Am. Chem. Soc., 2011, 133: 4178.