

# 瓜环在矿区环境研究中的应用

罗绪强<sup>1,2</sup>, 王世杰<sup>1</sup>, 张桂玲<sup>1,3</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院 北京 10049; 3. 贵阳学院 化学与材料科学系 贵阳 550003)

瓜环(cucurbit[*n*]urils, 以下简称 CB[*n*]s, *n* = 4 ~ 12) 是一类由亚甲基桥联脲单元形成的新型笼状大环化合物(图 1), 具有特殊的结构和性质(张桂玲等, 2003; Lee 等, 2003; Lagona 等, 2005)。环绕在瓜环端口极性较强的羰基形成了阳离子键和位点, 可以通过离子-偶极相互作用和与脲羰基的氢键作用来键和金属离子或有机分子的带电部分; 而其二甲桥甘脲的环状聚体通过所有的胺链连接成环, 构成了瓜环的非

极性内腔。研究表明, 六、七、八元瓜环的空腔尺寸分别与  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -环糊精的空腔尺寸相当(Lee 等, 2003; Lagona 等, 2005)(表 1)。该疏水性空腔不仅易与各种有机小分子形成稳定的包结配合物或类轮烷、分子胶囊等超分子结构(马培华等, 2004), 还可以根据其空腔大小选择性地容纳尺寸、形状匹配的客体分子, 其中具有苯基或吡啶基等芳香族基团作用点的客体易与瓜环发生相互作用(丛航等, 2006)。

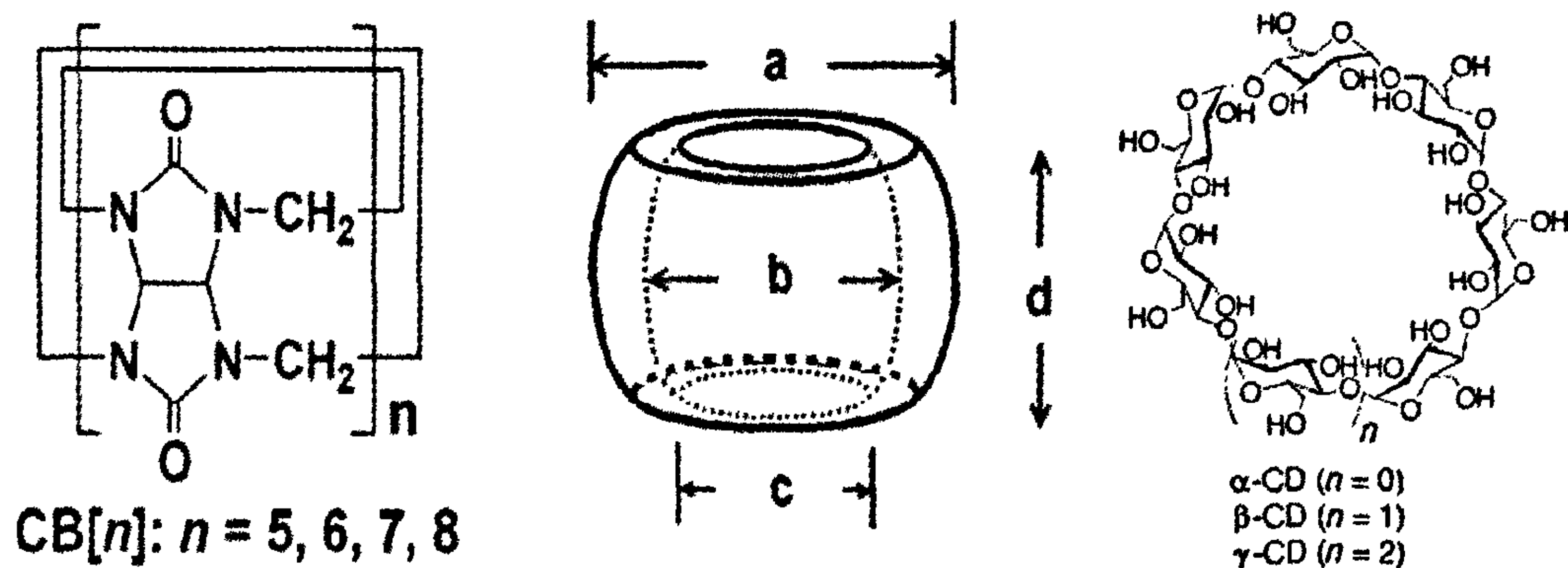


图 1 5-8 元瓜环和  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -环糊精的分子结构示意图

Figure 1 Structural formulas of Cucurbit[*n*]uril(*n* = 5, 6, 7, 8) and  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -cyclodextrin

瓜环具有刚性的结构, 由冠醚、杯芳烃、环糊精到瓜环, 分子结构的刚性依次增加(韩宝航等, 2003)。瓜环不能改变形状以适合客体分子, 所以其配位作用必会伴随着极强的专一性和极高的缔和常数。另外, 羰基氧原子和氮原子都有可能形成氢键, 进而与存在的金属离子

相互作用或者直接与金属离子相互作用, 形成自组装的分子胶囊或主-客体实体。瓜环与金属离子配位作用的强弱与其所处介质的 PH 有关, 且与金属离子的配位作用会影响到他们在水中的溶解度(张桂玲等, 2003), 这使得在特定介质环境下, 对受污染土壤和水体中的有毒有害金属进行富集和洗脱, 达到净化修复的目的成为可能。

基金项目: 国家自然科学基金项目(20471056); 中国科学院知识创新领域前沿项目(IG-04-01)

作者简介: 罗绪强, 男, 1976 年生, 讲师, 博士研究生, 研究方向: 环境地球化学. E-mail: xuqiangluo@163.com

表1 瓜环和环糊精的结构数据和物理性质

Table 1. Dimensions and physical properties of CB[n] and the cyclodextrins

	Mr	a/10nm	b/10nm	c/10nm	d/10nm	cavity volume/ 1000nm <sup>3</sup>	stability (℃)	Relative strain energy (ΔE, kcal/mol)
CB[5]	830	13.1	4.4	2.4	9.1	82	>420	+5.06
CB[6]	996	14.4	5.8	3.9	9.1	164	425	0.00
CB[7]	1163	16.0	7.3	5.4	9.1	279	370	+1.14
CB[8]	1329	17.5	8.8	6.9	9.1	479	>420	+5.86
α-CD	972		5.3	4.7	7.9	174	297	
β-CD	1135		6.5	6.0	7.9	262	314	
γ-CD	1297		8.3	7.5	7.9	427	293	

俄国化学家 Fedin 在瓜环与金属离子形成的配合物结构方面进行了较深入的研究 (Gerasko 等, 2002), 他们制备得到了 CB[6] 与  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等形成的配合物 (Samsonenko 等, 2003), 并且得到了 CB[6] 与镧系金属离子的配合物单晶 (Samsonenko 等, 2002), 同时制备了一系列  $\text{M}_3\text{E}_4$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) 水合簇离子与 CB[6] 超分子配合形成的单晶 (Sokolov 等, 2003), 报道了 CB[8] 与  $\text{Sr}^{2+}$  形成的超分子配合物单晶结构 (Gerasko 等, 2003)。Buschmann 等研究了金属离子与 CB[5] 和 CB[6] 的作用情况。结果表明, CB[5] 和 CB[6] 在水溶液中与  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等多价金属离子配位时, 其配合物的稳定性相当 (Buschmann 等, 2001)。其中, CB[5] 和 CB[6] 在与二价或三价过渡金属离子配位时, 以 CB[6] 与  $\text{Cd}^{2+}$  形成的配合物最稳定。并且, CB[6] 在较高的酸度下对污水中的镉、铜等离子仍有很高的选择性。Buschmann 等还用量热滴定和饱和溶解度法考察了 CB[6] 与镧系金属离子的配位情况, 发现 CB[6] 与镧系金属离子能形成稳定的 1:1 的配位 (Buschmann 等, 2003)。另外, 有研究表明,  $\text{Me}_{10}\text{CB}[5]$  对  $\text{Pb}^{2+}$  有极高的选择性, 其配位稳定常数比 CB[6] 与  $\text{Pb}^{2+}$  高出约 6 个数量级 (Zhang 等, 2000), 五环己基 CB[5] ( $\text{Cy5CB}[5]$ ) 对  $\text{Pb}^{2+}$  也具有很高的选择性, 可被用作矿区土壤和水体

$\text{Pb}^{2+}$  污染的富集和清除, 也可被用作  $\text{Pb}^{2+}$  的选择性膜电极 (Zhao 等, 2001)。最近, 我们获得了 CB[6] 和三价钆离子在盐酸溶液中配位的晶体 (Zhang 等, 2006), 并用 X-ray 衍射测定了其晶体结构 (图 2)。

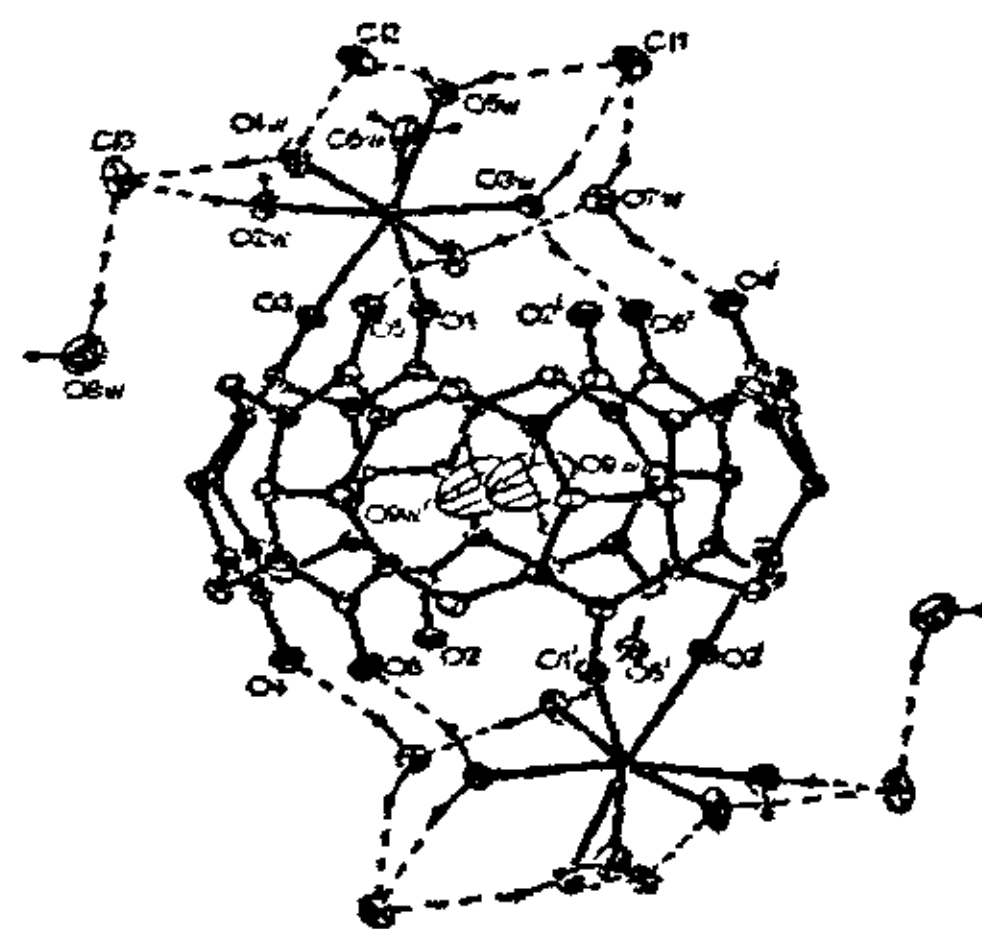


图2 CB[6]和钆离子配位的结构示意图

Fig 2. Structure of the cucurbit[6]uril complex gadolinium(III) ion

这些工作对无机物的结构, 有机-无机杂化材料的研究有重要意义; 为污染环境的治理奠定了新的理论基础。目前, 有关瓜环的合成分离技术已渐趋成熟, 且原料经济、易得, 合成路线简单 (罗绪强等, 2003)。这使其在污染环境特别是工矿企业引起的土壤和水体重金属污染和有机毒物污染以及大气污染的净化方面有广阔的应用前景和巨大的发展潜力 (Bockmuehl 等, 2005; Kim 等, 2005; Wheate 等, 2006)。