[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201702151

www.whxb.pku.edu.cn

溶液相中卤键驱动的超分子螺旋

刘鸣华

(国家纳米科学中心, 北京 100190)

Halogen Bonding Driven Supramolecular Helix in Solution

LIU Ming-Hua

(National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, P. R. China)

螺旋构象具有重要的生命科学研究价值,如DNA双股螺旋和蛋白质 α -螺旋是生命组成中两类主要的螺旋结构。基于分子间非共价相互作用的超分子螺旋作为仿生螺旋的一种,因其结构可调控性和动态可逆性特征而备受关注,近年来已在不对称催化、手性传感和分离、仿生材料等研究领域展现重要的应用^{1,2}。

传统构造超分子螺旋的非共价相互作用主要包括氢键、静电、 π - π 堆积、亲疏水以及金属配位等。卤键是存在于分子中卤素原子的亲电区域和同一或另一分子之亲核区域间的非共价相互作用,是类似于氢键的新型分子间相互作用。卤键已广泛应用于晶体工程、手性拆分、分子识别、超分子组装以及药物分子设计等研究领域³。然迄今为止,基于卤键的超分子螺旋仅有数例发现于晶体结构中^{4,5},溶液相中能否形成超分子螺旋尚未见报道。

最近厦门大学江云宝教授课题组发现了首例溶液相中基于卤键驱动力的超分子螺旋,相关结果发表在 *Journal of the American Chemical Society* 杂

志上⁶。在溶液体系中,分子间卤键作用需有足够强度方能维持超分子螺旋结构,同时还需避免分子间其它弱相互作用的干扰。为此,他们提出一种以卤键为驱动力构造超分子螺旋的策略:以具螺旋结构的化合物为构筑基元,在分子两端引入合适的卤键给体和受体结构。他们以基于丙氨酸的双边 N -酰胺基硫脲为构筑基元,并于分子两个末端苯环修饰以对位卤素取代基,成功地构建了溶液相首例单股超分子螺旋。一方面,存在于肽基 N -酰胺基硫脲中的 β -转角提供螺旋片段⁷;另一方面,卤代苯结构单元可作为潜在的卤键给体和受体单元;此外,硫脲结构可有效避免溶液中分子间氢键作用的干扰。晶体结构显示碘取代分子可藉由分子间 $C-I\cdots\pi$ 卤键作用形成首-尾连接的超分子螺旋链。吸收光谱、圆二色(CD)光谱、动态光散射(DLS)、扫描电子显微镜(SEM)、多维高场核磁等研究则表明碘取代分子在乙腈溶剂中于微摩尔级浓度下即已形成单股超分子螺旋链。密度泛函理论(DFT)计算结果和对照实验充分揭示构筑基元之螺旋结构 β -转角显著

增强了分子间的C—I $\cdots\pi$ 卤键作用,进而促进超分子螺旋的形成。值得指出的是,“多数法则”实验显示单股超分子螺旋呈现手性放大效应。这一研究成果不仅开辟了卤键和超分子螺旋研究的新方向,更为超分子螺旋之功能性材料的发展给出新思路。该研究的高场多维核磁共振和DFT计算分别得到中国科学院武汉数学物理研究所刘买利研究员和厦门大学闽江学者讲座教授美国西密西根大学莫亦荣教授的指导。

References

- (1) Liu, M.; Zhang, L.; Wang, T. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7304. doi: 10.1021/cr500671p
- (2) Yashima, E.; Ousaka, N.; Taura, D.; Shimomura, K.; Ikai, T.; Maeda, K. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00354
- (3) Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimagi, A.; Resnati, G.; Terraneo, G. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00484
- (4) Farina, A.; Meille, S. V.; Messina, M. T.; Metrangolo, P.; Resnati, G.; Vecchio, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2433. doi: 10.1002/(SICI)1521-3773(19990816)38:16<2433::AID-ANIE2433>3.3.CO;2-4
- (5) Lieffrig, J.; Niassy, A. G.; Jeannin, O.; Fourmigue, M. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 50. doi: 10.1039/c4ce01935k
- (6) Cao, J.; Yan, X.; He, W.; Li, X.; Li, Z.; Mo, Y.; Liu, M.; Jiang, Y. *B. J. Am. Chem. Soc.* **2017**, doi: 10.1021/jacs.6b13171
- (7) Yan, X. S.; Wu, K.; Yuan, Y.; Zhan, Y.; Wang, J. H.; Li, Z.; Jiang, Y. B. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8943. doi: 10.1039/c3cc44336a.