

超分子手性的动态调控及功能化

张静^{①*}, 袁鸿^②, 蔡瑾^①, 魏学红^②, 刘滇生^①

① 山西大学应用化学研究所, 太原 030006;

② 山西大学化学化工学院, 太原 030006

* 联系人, E-mail: jingzhang@sxu.edu.cn

2015-10-29 收稿, 2015-12-09 修回, 2015-12-11 接受, 2016-01-21 网络版发表

国家自然科学基金(21502107)、山西省自然科学基金(2014021019-5)和山西大学引进人才建设项目(020451801001)资助

摘要 超分子手性的研究对于促进生命科学、材料化学等相关学科的发展具有非常重要的价值, 已发展成为当前手性科学领域的热点之一. 动态的智能超分子手性材料具有良好的刺激响应性, 其组装结构和功能特性随外界环境的改变而发生敏感的变化. 本文介绍了超分子手性的组装原理, 详细阐述了光、温度、氧化还原、pH、溶剂、超声、离子、浓度等刺激对超分子手性的动态调控, 着重综述了超分子手性在手性模板、手性开关、手性液晶、手性催化、手性传感、圆偏振发光材料及生物医用材料等方面的功能性研究. 这些成果为超分子手性的研究领域拓展了新的发展空间, 为手性科学问题的研究提供了新思路和新方法.

关键词 超分子手性, 自组装, 动态调控, 刺激响应, 手性模板

手性是自然界的基本属性, 若一个物体或体系不能与其镜像重合, 则称该物体或体系具有手性. 手性分为3个不同的层次: 分子手性、超分子手性和宏观手性. 若分子含有不对称的碳原子或不具有对称中心、对称面时, 则表现出分子手性. 通过分子间非共价相互作用构建不对称的立体结构, 这种结构使原本不具备手性的分子表现出手性信号, 或使分子原有的手性放大, 这就是超分子手性. 宏观手性广泛存在于自然界中, 例如大部分攀缘植物按照右螺旋方向缠绕. 因手性科学问题的研究与探讨对生命科学、药物化学及材料科学等相关学科的发展极其重要, 迄今仍是科学探索的热点研究领域^[1,2].

超分子化学的快速发展拓宽了手性研究领域的范围, 使手性材料的制备从传统的共价合成发展到利用超分子方法进行组装. 借鉴超分子组装的方法, 通过静电、氢键、 π - π 堆积、配位等非共价相互作用亦可构筑超分子手性体系^[3,4], 近年来许多精妙的动

态超分子手性体系的研究工作被陆续报道. 因为构筑超分子手性组装体的驱动力是具有可逆性的非共价相互作用, 所以超分子自组装具有良好的可调控性, 这激励了超分子化学家不断设计出对外界刺激响应的动态超分子体系. 基于超分子手性的手性模板、手性开关、手性液晶、手性催化、手性传感、圆偏振发光材料及生物医用材料等功能性研究引起了人们的广泛关注^[5]. 下面将对超分子手性的组装原理、调控方式及功能特点进行详细介绍.

1 超分子手性的组装原理

超分子自组装是制备具有特殊结构和优异性质的纳米材料的有力工具^[6,7], 借鉴超分子化学的组装策略构筑手性结构已经发展成为开发手性材料的有效途径之一. 超分子自组装的优势在于不仅兼具组装体中各个构筑基元的特点, 而且组装体的整体性能明显高于各构筑基元性能的简单叠加. 根据有无

引用格式: 张静, 袁鸿, 蔡瑾, 等. 超分子手性的动态调控及功能化. 科学通报, 2016, 61: 630-641

Zhang J, Yuan H, Cai J, et al. Dynamic control and functionalization of supramolecular chirality (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 630-641, doi: 10.1360/N972015-01216

手性分子参与组装,超分子手性材料的构筑方法分为以下2种:手性诱导和自发地对称性破坏。

1.1 手性诱导

手性诱导是指将手性分子引入到非手性的构筑基元中,诱导非手性的构筑基元表现出手性信号^[8]。在手性物理外场(如定向搅拌和磁场)环境中也可以制备手性超分子材料^[9]。

手性诱导有2类组装原则:(1)“将军-士兵”效应,即在大量的非手性分子(士兵)中加入少量的手性分子(将军),通过二者的分子间相互作用诱导非手性分子产生手性信号。Meijer课题组在超分子手性领域做出了优异的研究工作,是目前国际上手性研究领域中最活跃的课题组之一。Meijer课题组^[10]向非手性的低聚对苯撑乙烯衍生物(士兵)中加入少量的手性二苯甲酰酒石酸(将军),通过二者的分子间氢键相互作用诱导非手性低聚对苯撑乙烯衍生物产生手性信号。组装体遵循“将军-士兵”效应,超分子组装体的手性特征由手性诱导剂的本质决定。(2)大多数效应,即手性信号的选择性取决于体系中占大多数的过量对映体的特性。刘鸣华课题组长期致力于超分子组装与超分子手性的研究,报道了一系列出色的科研成果。刘鸣华课题组^[11]设计制备了D型、L型2种谷氨酸类对映体的手性超分子凝胶,通过改变二者的掺杂比例实现了组装体的手性翻转。等比例掺杂D型、L型两种对映体得到的是平滑的片状组装体。当D型对映体过量时形成的是左螺旋条带组装体。相反,当L型对映体过量时形成的是右螺旋条带组装体。这些现象充分表明体系中过量对映体的特性决定了组装结构的手性特征。

1.2 自发地对称性破坏

自发地对称性破坏是指完全由非手性的分子通过非共价相互作用构筑成超分子手性组装体,手性特征是随机产生的,并没有选择性^[12]。用非手性分子构筑手性组装体的必要条件有2个:(1)构筑基元具有分子间相互作用;(2)相邻基团间具有立体阻碍。如图1所示,大体积基团产生的立体阻碍导致构筑基元不可能再以平行的方式进行堆积,相邻的构筑基元在分子间相互作用的驱动下以扭曲的方式错列堆积,其他构筑基元会沿着相同方向扭曲排列组装成长程有序的螺旋结构。前2个构筑基元的扭曲方式至

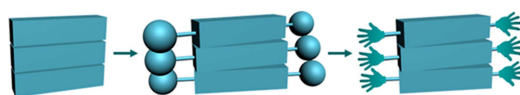


图1 (网络版彩色)由非手性构筑基元组装成的超分子手性结构

Figure 1 (Color online) The supramolecular chiral structures assembled from achiral building blocks

关重要,它影响了后面构筑基元的扭曲方向,从而决定了整个螺旋组装体的手性。

非手性分子自发形成超分子手性分为2类情况,一类是形成对映体等比例混合的外消旋产物。Blume课题组^[13]在疏水长烷基链的两端修饰体积相对较大的亲水胆碱磷酸基团,所得两亲分子在水溶液中自发对称性破坏形成螺旋条带组装体。由于两亲分子不含有手性中心,所以左右两种螺旋方向的组装体同时存在。另一类是在组装过程中由于对称性被随机破坏而形成单一对映体或某一对映体过量的产物,组装过程遵循空间匹配和能量最低的原则。构筑基元沿着最初出现的手性方向进行组装,这起到了手性放大的作用。刘鸣华课题组^[14]对非手性的5-十八烷氧基-2-噻唑偶氮基苯酚进行气/液界面组装,在 π - π 堆积等分子间相互作用的驱动下得到了2种不同手性的超分子组装体。

2 超分子手性的动态调控方式

动态的智能超分子手性材料具有良好的刺激响应性。在受到外界刺激(如光、温度、氧化还原、pH、溶剂、超声、离子、浓度等)的影响时,超分子手性体系的组装结构和功能特性能够快速响应外界环境的改变。下面将根据不同的外界刺激列举一些典型的响应性超分子手性材料。

2.1 光调控超分子手性

光照作为一种简单、快速的外界刺激方法,具有高精确定位性、远程遥控性和较低的热效应。通过改变光的波长、强度或偏振方向可使分子器件发生构象改变或者化学键断裂,进而可以可逆地调控超分子自组装结构与功能。光响应材料的研究主要集中在含偶氮苯、螺噁嗪、螺吡喃、二苯基乙烯等基团的衍生物上^[15]。研究者将这类光敏基团引入手性超分子材料中开发出了一系列光响应超分子手性材料。

Stupp课题组^[16]将含偶氮苯基团的手性季铵盐两亲性分子组装成一维螺旋条带组装体,通过偶氮苯

的光异构化可逆地动态调控螺旋条带的螺距,设计出了对光敏感的动态超分子手性材料. 与反式异构相比,顺式异构体的共平面程度较弱,紫外光照后顺反异构化导致的空间立体上的扭曲降低了螺旋结构的螺距,使其从74 nm减小到47 nm. 李全课题组^[17]在光学液晶材料的设计及应用领域开展了卓有成效的研究工作,设计合成了含手性联萘的二芳基乙烯衍生物,将其掺杂在非手性向列相液晶5CB中制备了对光敏感的复合液晶材料. 如图2所示,利用二芳基乙烯在紫外光照下的周环反应对复合材料的手性进行调控,结果显示延长紫外光照时间可以实现从右螺旋到左螺旋的手性翻转.

2.2 温度调控超分子手性

温敏材料对环境温度的变化具有高度敏感性,温度作为一种操作简单方便的调控方式已成为刺激响应调控方式中的研究热点. *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和氧化乙烯(EO)等对温度敏感的基团通常被引入分子中以设计温敏材料^[18],在手性超分子体系中引入温敏基团后通过改变环境温度可以可逆地调控超分子体系的手性.

Lee课题组在超分子组装体的构筑和功能性纳米材料的开发以及生物药物材料的设计方面开展了一系列富有影响力的研究工作. Lee课题组^[19]在水溶液中将手性的弯核两亲分子自组装成六聚的大环结构,这些大环结构自发地堆积形成超分子螺旋纳米管. 如图3所示,纳米管能感知环境温度的变化,在随温度变化进行可逆手性翻转的同时做收缩扩张运动,纳米管内部通道的波动范围是3~4 nm. 这种灵活的

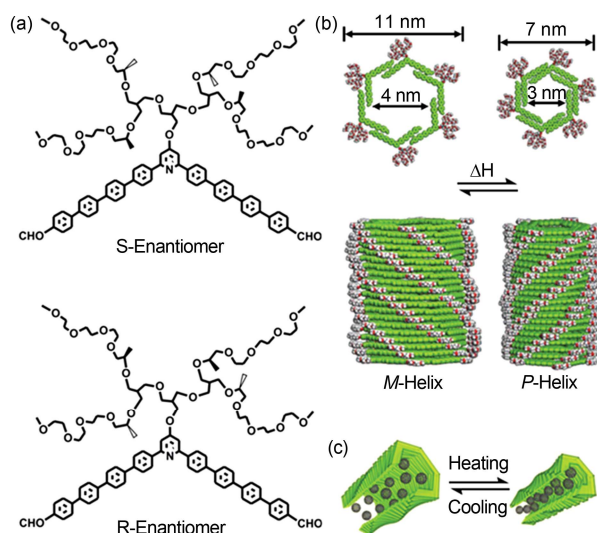


图3 (网络版彩色)(a) 弯核两亲分子的结构; (b) 伴随着螺旋手性翻转进行可逆收缩扩张运动的示意图; (c) 管内脉动调节C₆₀-C₆₀的相互作用的示意图^[19]

Figure 3 (Color online) (a) Molecular structure of bent-shaped amphiphiles, (b) schematic representation of reversible switching of the tubules between expanded and contracted states with chirality inversion, and (c) schematic representation of the regulation of C₆₀-C₆₀ interactions within the tubular cavities^[19]

纳米管可作为其他纳米粒子的模板,纳米粒子在收缩的纳米管中堆积紧密,而在扩张的纳米管中堆积较为松散,有助于通过纳米管的收缩扩张运动调节纳米粒子的性能. 通过纳米管的脉动调节C₆₀-C₆₀的相互作用,选择性地控制C₆₀的一维排列,这项突破性的技术促进了刺激响应性动态智能组装研究的发展.

2.3 氧化还原调控超分子手性

将价态可变的金属离子或者功能基团引入超分子体系中可以设计出氧化还原响应的智能超分子材料. 常见的氧化还原响应的基团包括多金属氧簇、二茂铁、四硫富瓦烯、双硫键和双硒键等^[20-22].

吴立新课题组在多金属氧簇的组装与功能化方面开展了深入的研究,取得了许多有价值的研究成果. 如图4所示,吴立新课题组^[23]首次以非手性Lindqvist型多金属氧簇复合物为构筑基元得到了螺旋组装体,并且交替的紫外光照还原与双氧水氧化实现了螺旋组装体与球形聚集体的可逆动态调控. 这一过程的转变是由有机阳离子与无机阴离子之间的静电相互作用的改变所驱动的,紫外光照后多金属氧簇阴离子的负电荷随钼原子的还原而增加,这导致多金属氧簇阴离子之间的静电排斥力增强. 静

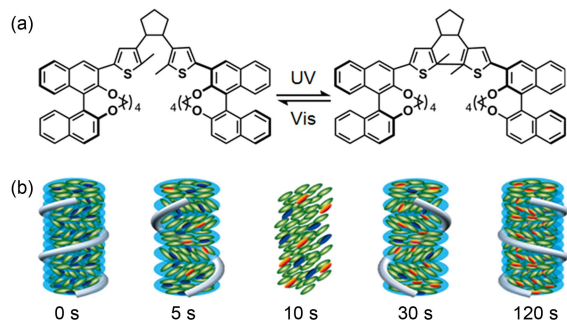


图2 (网络版彩色)手性二芳基乙烯衍生物的光异构化(a)和光响应复合液晶材料的手性变化示意图(b)^[17]

Figure 2 (Color online) (a) Photoisomerization of the chiral diarylethene derivative and (b) schematic illustrations of the change in handedness of the light-responsive composite liquid crystalline materials^[17]

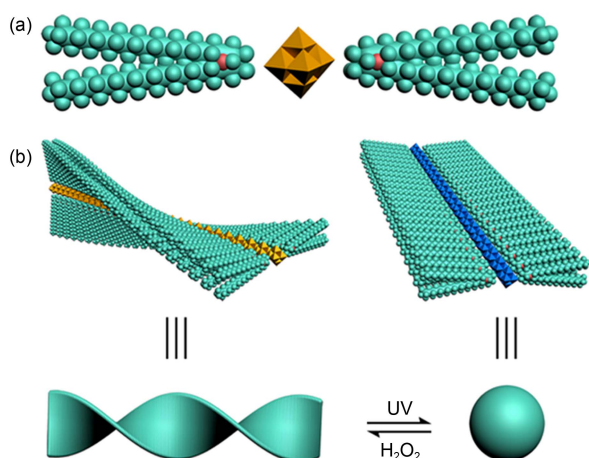


图4 (网络版彩色)氧化还原调控的非手性多金属氧簇复合物在螺旋组装体与球形聚集体之间的可逆形貌转变^[23]

Figure 4 (Color online) Redox-controlled reversible morphology transformation of the achiral polyoxometalate complex between helical and spherical assemblies^[23]

电排斥力的增强削弱了构筑基元的紧密堆积并弱化了沿多阴离子骨架的取向有序性。阴离子间距离的增加使多金属氧簇(POM)与有机阳离子(DODA)之间的堆积不再受限,螺旋结构消失,在最低自由能的驱动下转变成球形聚集体。这种氧化还原刺激响应体系对开发基于多金属氧簇的智能组装材料具有指导意义。

2.4 pH调控超分子手性

pH能够影响生物分子的自组装,超分子自组装很大程度上受生物分子的启发。若想得到pH调控的超分子手性材料,就要设计出含有pH响应基团的分子,如多肽、氨基酸和羧酸盐等^[24,25]。

王毅琳课题组^[26]对多肽分子的组装进行了研究,发现其组装结构具有良好的pH响应性。多肽分子在pH 3.0的溶液中组装成直形条带结构,而在pH 10.0的溶液中组装成扭曲的螺旋条带结构。这种组装形貌的转变归因于高pH时多肽分子形成的 β 折叠。Ma等人^[27]以天然的抗肿瘤药物喜树碱为研究对象,通过改变溶液的pH实现了对其组装行为的可逆调控。在水溶液中以内酯形式存在的喜树碱组装成螺旋纳米条带,而在碱性条件下以羧酸盐形式存在的喜树碱并无聚集行为。黄建滨课题组在表面活性剂物理化学领域开展了深入的研究工作,特别是在两亲分子有序组合体的结构与功能方面取得了诸多有意义

的研究成果。如图5所示,黄建滨课题组^[28]对葡萄糖基两亲分子组装成的双螺旋结构进行了多重刺激的研究。两亲分子中的叔氮可被质子化,这就赋予该分子良好的pH响应性。质子化不仅增强了分子的亲水性而且导致分子间产生静电排斥力。静电排斥力破坏了双螺旋自组装结构高度有序性,使其转变为球形胶束聚集体,同时科顿效应消失。然而,去质子化后两亲分子又重新组装成双螺旋结构。

2.5 溶剂调控超分子手性

影响超分子自组装体系的因素很多,构筑基元的属性、组分数、溶剂均会影响超分子自组装的结构,其中溶剂的影响不可忽视。溶剂的改变影响自组装体系的非共价相互作用,促使其达到另一个新的平衡状态,这就导致体系的组装结构发生改变,为实现超分子手性的调控提供了一条行之有效的路径^[29-31]。

魏志祥课题组在苾酰亚胺两亲分子的超分子手性组装方面做出了优异的研究工作。魏志祥课题组^[32]将疏水烷基链和亲水的手性环糖基团分别修饰到苾酰亚胺的两端,得到了平面分子构型的两亲分子。两亲分子在 π - π 堆积相互作用的驱动下构筑成螺旋组装体。通过改变溶剂的极性可控地调节了组装体的螺旋方向:两亲分子在弱极性的氯仿/正辛烷混合溶剂中形成的是左螺旋组装体,而在强极性的四氢呋喃/水混合溶剂中形成的是右螺旋组装体。接触角测试表明这2种聚集体的亲疏水性完全不同。形成手性相反超分子组装体的原因如下:在弱极性溶液

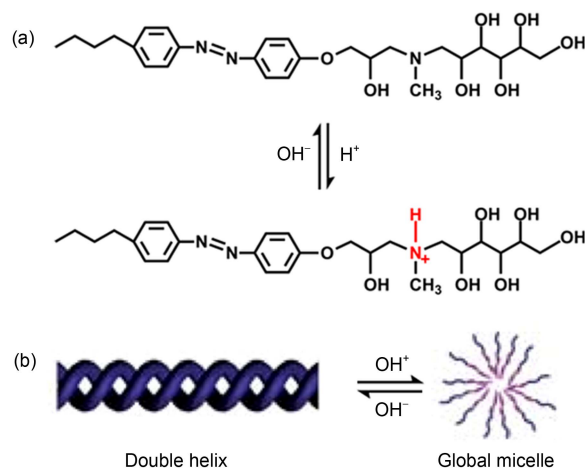


图5 (网络版彩色)酸碱调控的葡萄糖基两亲分子的结构转变^[28]

Figure 5 (Color online) Structural change of the glucose-based amphiphile with addition of acid or base^[28]

中疏水的烷基部分在外,亲水的糖基部分在组装体的内部,在 π - π 堆积相互作用的驱动下形成的是左螺旋组装体;在强极性溶液中,亲水糖基部分在外,疏水烷基部分在内,形成的是右手螺旋组装体.刘鸣华课题组^[33]以吡啶基吡唑修饰的谷氨酸衍生物为研究对象,对其溶剂调控的组装结构和超分子手性进行了细致的研究.通过调控谷氨酸类两亲分子的溶剂环境微妙地改变了两亲分子的堆积方式和组装结构,分别在甲苯、氯仿、*N,N*-二甲基甲酰胺和二甲基亚砜中得到了纳米纤维、纳米螺旋条带、纳米管、微米管组装结构(图S1).吡啶基吡唑与溶剂之间相互作用的改变驱动了组装结构的演变.在非极性溶剂中吡啶基吡唑堆积在双层结构的内部,两亲分子组装成纳米纤维结构.而在极性溶剂中吡啶基吡唑堆积在双层结构的外部,两亲分子因手性基团的诱导组装成螺旋结构.除此之外,吡啶基吡唑的构象对溶剂十分敏感,溶剂与芳环上氢原子之间的氢键相互作用使吡啶和吡唑以反式构象进行堆积,这有利于形成 π - π 堆积相互作用. π - π 堆积相互作用导致双层堆积结构进一步组装成长程有序的纳米螺旋条带与纳米管.在极性更大的二甲基亚砜中 π - π 堆积相互作用更强,其驱动着纳米螺旋条带卷曲成微米管.更值得一提的是,该研究组成功实现了干凝胶在溶剂蒸汽中的形貌转变.

2.6 超声调控超分子手性

超声的本质是借助高频压力波产生的空化效应对材料产生物理或化学作用,可用来切割 π - π 堆积和分子内氢键相互作用.超声作为一种外界刺激在超分子化学领域具有重要作用,比如超声可使凝胶因子从分子内聚集转变为分子间聚集,从而锁住溶剂以限制液体的流动,使之凝胶化.

姚建年课题组^[34]对茈萸酰胺衍生物的超分子手性进行了研究.茈萸酰胺衍生物的2个疏水基团提供了较强的疏水相互作用和 π - π 堆积相互作用,这对衍生物的一维组装十分有利.因为茈萸酰胺衍生物所形成的 β -折叠纳米螺旋的局部构象对外界刺激很敏感,所以超声和加热的交替刺激可以实现茈萸酰胺衍生物的手性翻转.Kawai课题组^[35]对手性茈萸酰胺衍生物的超分子凝胶进行了刺激响应性研究,利用超声和热刺激对超分子凝胶的手性进行可逆调控.经加热/冷却刺激后*R*型异构体组装成右螺旋纤维,

同时CD光谱上展现出负的科顿效应.超声后纤维的螺旋方向发生翻转(图6),同时CD光谱上展现出正的科顿效应.这种超分子手性的智能调控对手性光学器件的设计与开发具有重要意义.

2.7 离子调控超分子手性

离子的加入可以改变体系中的分子间相互作用,以此为切入点可以对超分子手性进行调控^[36].Ajayaghosh课题组^[37]向三脚架型的方酸衍生物中加入 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$,方酸衍生物从球型聚集体转变为螺旋结构,同时手性信号随体系中 Ca^{2+} 浓度的增加而增强.向体系中加入EDTA与 Ca^{2+} 络合进一步驱动了解组装的进行,组装形貌又恢复到最初的球形聚集体.手性信号随着体系中EDTA浓度的增加而逐渐减弱.Lee课题组^[38]设计合成了末端含吡啶基团的弯曲形两亲分子(图S2),其在水溶液中通过 π - π 堆积相互作用组装成二维的平片状聚集体.在 Ag^+ 与吡啶之间可逆的配位相互作用驱动下,平片状聚集体转变成一维螺旋管.另外, F^- 的加入减弱了吡啶与 Ag^+ 的配位相互作用,两亲分子的组装结构又恢复到二维平片状聚集体.

2.8 浓度调控超分子手性

改变体系中构筑基元的浓度可以实现超分子手性的调控^[39].Lee课题组^[38]对弯曲形两亲分子的多重刺激响应性调控进行了研究.如图S2所示,在 Ag^+ 与吡啶间配位相互作用存在的条件下,通过改变水溶液中分子的浓度实现了组装体在手性螺旋管和二聚大环结构之间的可逆转变.Sánchez课题组^[40]对齐聚



图6 (网络版彩色)加热/冷却和超声调控的超分子手性示意图^[35]

Figure 6 (Color online) Schematic illustration of the supramolecular chirality regulated by the heat-cool and sonication method^[35]

苯衍生物在甲苯中形成的有机凝胶进行了动力学调控. 浓度、温度及时间均会影响有机凝胶的超分子手性. 位于分子中心的联苯基团的旋转对映异构主导了有机凝胶的手性. 在低浓度、低温度、短时间条件下构筑基元形成亚稳态的*P*型超分子螺旋组装体; 相反, 在高浓度、高温、长时间条件下有机凝胶形成*M*型超分子螺旋组装体(图S3).

3 超分子手性的功能

超分子手性的研究不仅丰富了超分子化学领域的内容, 而且对手性起源甚至是生命起源的理解提供了有价值的启示. 构筑具有功能特性的超分子手性材料对分子器件与材料的开发具有重要意义. 近些年, 关于超分子手性功能化的研究切入点多、涉及面广, 主要集中在以下几个方面.

3.1 手性模板

超分子手性组装体具有形貌多样、尺寸可调、功能可设计等特点, 以超分子手性组装体为模板则可轻易地得到具有特殊结构和功能的手性材料^[41]. Che课题组^[42]以手性两亲分子构筑成的超分子手性组装体为模板制备出了具有螺旋孔道结构的手性介孔硅材料. 这种手性介孔分子筛在手性催化和拆分等方面具有潜在的应用价值. Shinkai课题组^[43]以手性环己烷二酰胺凝胶因子为模板, 利用对映体制备了左、右2种不同螺旋方向的无机硅材料. 此研究说明采用有机凝胶模板法可以精确稳定的转录纤维的手性结构, 为制备无机手性材料奠定了良好的实验基础.

以超分子凝胶为手性模板, 不仅可以制备硅材料, 而且可以制备各种手性金属材料. 若凝胶组装体与无机前体存在相互作用, 则可利用有机凝胶为模板合成各种尺寸和形貌的无机纳米结构. Stupp课题组以树枝状嵌段分子组装成一维的螺旋纤维结构为模板制备了CdS螺旋纳米线材料^[44], 并通过控制CdS的成核与生长位点成功得到了CdS单螺旋与双螺旋纳米结构^[45]. 刘鸣华课题组^[46]以谷氨酸类衍生物组装成的超分子凝胶为模板制备出双层、多层结构的手性银纳米管材料. 这种方法把有机凝胶的手性复制下来, 必将对手性转移、手性识别和手性放大等领域的发展具有重要意义. Qiao等人^[47]利用自模板法设计合成了一系列一维的无机纳米管, 并通过控制时间与温度方便地调节了纳米管的形状和尺寸. 得益于

置换反应的多样性, 通过自模板法可简易地制备出含不同金属离子的纳米管. Jung等人^[48]以非手性凝胶因子在手性分子诱导下组装成的螺旋纳米纤维为模板实现了金纳米粒子的螺旋排列. 如图S4所示, 当把D型手性分子掺入到非手性凝胶因子中, 在 π - π 堆积、氢键等弱相互作用的驱动下D型手性分子与非手性凝胶因子共组装成左螺旋纤维. 以此螺旋纤维为模板, 紫外光照还原金离子, 实现了金纳米粒子的左螺旋排列; 相反, 以L型手性分子为掺杂剂组装得到的螺旋纤维为模板, 紫外光照还原金离子, 实现了金纳米粒子的右螺旋排列.

3.2 手性开关

手性开关是指手性体系的光学性质在外界刺激(如光、电、氧化还原、pH等^[49])下表现出可逆变化的过程. 手性开关的响应有2种表现方式, 手性信号的反转以及手性信号的“on”和“off”, 即光学信号强度的改变. 手性开关在分子识别、信息存储和光学材料等许多领域有重要应用.

超分子聚集体的组装结构会随分子间相互作用的变化而发生变化, 从而导致手性光学信号的变化. 刘鸣华课题组^[50]利用非手性的卟啉分子与DNA构筑超分子组装体, 得到了基于超分子组装体的手性光学开关. 首先, 利用层层自组装技术制备DNA与聚丙烯胺的多层自组装薄膜; 然后将此薄膜浸入卟啉分子的水溶液中, DNA分子诱导卟啉形成超分子手性组装体; 随后利用HCl气氛和空气气氛交替控制手性光学信号的消失和恢复, 该过程可重复多次. 吴立新课题组^[51]利用手性有机阳离子包覆具有光致变色性质且能够定域化蓝电子的多金属氧簇制备了手性的超分子复合物(图7). 手性阳离子的诱导使多金属氧簇的配体到金属电荷转移跃迁展现出强的光学活性. 复合物在紫外光照还原生成的杂多蓝价间电荷转移吸收带产生了明显的科顿效应. 杂多蓝在空气中氧化后价间电荷转移吸收带消失, 光学信号也随之消失. 这种可逆过程能够多次重复. 此研究首次实现了基于多金属氧簇光致变色性能的手性光学开关, 对开发无机手性光致变色材料具有重要的指导意义.

超分子手性光学开关的研究取得了重要进展, 虽然已有大量手性光学开关体系的报道, 但如何设计结构简单、响应快、可逆性好及寿命长的手性开关仍是亟待解决的重要问题. 江黎明课题组^[52]研究了

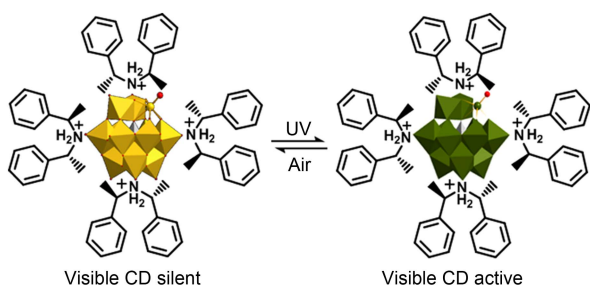


图7 (网络版彩色)多金属氧簇超分子复合物的光控手性开关示意图^[51]

Figure 7 (Color online) Schematic illustration of the chiroptical switching based on polyoxometalate supramolecular complex^[51]

手性水杨醛席夫碱和水杨酰胺衍生物的光谱性质及其在酸碱作用下的光学信号反转, 体系中碱的加入导致光谱发生显著变化, 其重要特征是效应红移、手性信号反转; 酸化后该过程完全逆转, 循环5次后未见信号强度衰减. 此研究为设计具有切换快速、高度可逆和无损输出等优点的光学开关提供了新思路.

3.3 手性液晶

手性液晶分子因含有不对称碳原子而自组装成螺旋扭曲结构. 特殊的螺旋结构使手性液晶具有独特的光学性质, 如旋光性、圆二色性、偏振光的选择反射等. 手性液晶因其独特的光学与电学性质已经成为液晶领域的热点之一^[53]. 李全课题组^[54]设计合成了对光敏感的手性环偶氮苯化合物, 并将其掺杂到非手性的液晶主体分子中, 所得复合物具有胆甾相液晶的性质. 在光驱动下胆甾相液晶的螺距随偶氮苯的顺-反异构化而发生变化, 选择性反射的颜色也随之从蓝光转变为近红外光. 值得一提的是, 该复合材料在紫外光和可见光的交替刺激下表现出响应速度很快的手性翻转, 是一类具有潜在应用价值的多重刺激响应性手性液晶材料.

手性液晶材料也可以完全由非手性分子通过分子间相互作用组装而成^[55]. 非手性的弓形分子(如香蕉形分子^[56]、曲棍球杆形分子^[57])是构筑手性液晶材料的典型例证, 它们大都由刚性的弯曲中心核、两侧刚性的侧链及末端柔性基团3部分组成. 非手性的弓形分子倾向于层状堆积, 在层内弓形分子呈弯曲状紧密平行排列. 刚性弯曲中心核限制了分子沿长轴旋转的自由度, 这种取向的结果是每层都产生一个与分子弯曲取向平行的极性取向. 分子的极性排列导致非手性弓形分子具有超分子手性并表现出极

性的液晶相行为. Chen课题组^[58]将柔性长烷基链修饰到弯曲刚性核的单侧得到了不对称的曲棍球杆形分子(图8), 研究表明该非手性的化合物具有随机晶界相液晶的性质.

3.4 手性催化

手性催化作为合成手性分子的重要途径之一, 其研究已经取得了巨大进展, 是目前化学学科最为活跃的研究领域之一. 化学家在不断地开发一些新概念及新方法, 不仅进一步提高了手性催化的效率, 而且也为了认识手性起源和手性催化的规律提供了新的理论指导.

超分子催化剂活性中心通过非共价相互作用将体系中的手性信号放大或传递, 对反应底物构型加以控制, 可以实现不对称催化. Yashima课题组^[59]首次利用含手性核黄素的高分子组装成的螺旋结构不对称催化硫醚氧化. 因分子间核黄素单元的面对面堆积, 阳离子化后的高分子形成了具有超分子手性的螺旋结构. 与单体核黄素的催化相比, 螺旋结构具有更精细规整的手性限域环境, 螺旋结构的手性诱导使高分子展现出更高的立体选择性. 利用具有精细结构的囊泡组装体作为反应器提高了催化反应的立体选择性. 刘鸣华课题组^[60]开展了以自组装策略进行不对称催化的研究, 利用脯氨酸两亲分子在高压CO₂诱导下组装成的囊泡结构为反应器催化aldol不对称反应(图S5), 获得了99%的收率和93%的ee值. 通过改变CO₂的压力可方便地动态调控囊泡的尺寸,

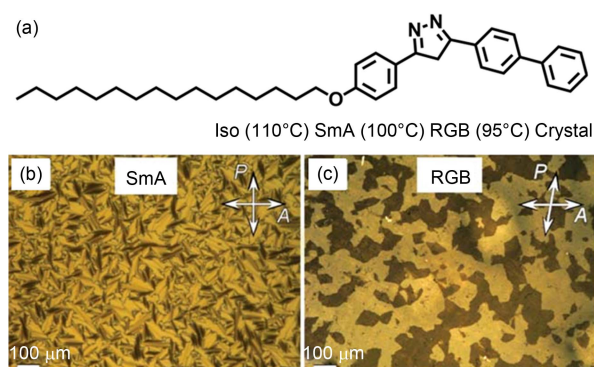


图8 (网络版彩色)(a) 非手性曲棍球杆形液晶分子的化学结构与相序; (b) 110°C时SmA相的偏光显微镜照片; (c) 100°C时RGB相的偏光显微镜照片^[58]

Figure 8 (Color online) (a) Chemical structure and phase sequence of the achiral hockey-stick liquid crystal, polarized light microscope image of the SmA phase at 110°C (b) and the RGB phase at 100°C (c)^[58]

发现只有350 nm的囊泡组装体才能够很好地控制化学反应的立体选择性。重要的是,体系中的CO₂可被轻易地释放,致使产物的分离和纯化尤为简单,产物以固体形式析出。该研究组成功实现了超分子催化剂重复利用的绿色化学理念。

3.5 手性传感

智能超分子手性材料的研究对设计开发手性传感材料具有重要意义。以CD为输出信号的选择性传感器可以用来确定手性分子的绝对构型,引起了科学工作者们高度重视^[61-63]。若底物与手性分子发生相互作用并扰动了它的立体结构或电子分布,则能引起CD光谱的形状或强度的明显变化。所以,手性传感器输出的CD信号可用来选择性识别待测物种。

魏志祥课题组^[64]开展了利用手性超分子微纳米结构进行选择性传感的应用研究。导电高分子聚苯胺在手性分子樟脑磺酸的诱导作用下组装成单一手性的纳米螺旋纤维。多个纳米螺旋纤维再进一步组装成超有序的、超长的微米螺旋纤维(图S6)。理论和实验结果同时表明该微米螺旋纤维加工成的手性传感器件可以选择性地识别手性氨基己烷,该手性传感器件在手性识别方面具有潜在的应用价值。

3.6 圆偏振发光材料

具有偏振性质的有机发光材料在光电二极管、光信息存储与处理等光电子领域中展现出了广阔的应用前景^[65]。有机发光材料在分子层面上的螺旋排列所导致的光学各向异性是产生圆偏振光的基础。获得圆偏振发光材料的有效策略是将发光基团的手性螺旋排列,螺旋排列的分子在光的吸收和发射时都处于光活性状态,用光或电子激发螺旋排列的发光基团能产生圆偏振光发射^[66]。Akagi课题组^[67]将手性长烷基链修饰到聚噻吩或聚噻吩-聚苯共聚物的侧链上,得到了含3个芳环重复单元的高分子。这些手性高分子形成了链间螺旋的 π 堆积组装结构,展现出了红光、绿光及蓝光特性。更有趣的是,以一定比例混合在一起的发光高分子能发射出圆偏振白光(图S7)。

3.7 生物医用材料

手性是自然界的普遍特征,手性与生命现象息息相关。组成生命的基本物质如蛋白质、氨基酸等均是手性化合物,超分子手性对生命科学的发展具有重要价值^[68,69]。氨基酸类衍生物的手性超分子凝胶具有良好的组织相容性,有望被开发为一类新颖的生物医用材料,刘鸣华课题组^[70]设计合成了2种不同手性的谷氨酸类两亲性凝胶因子,在乙醇和水的混合溶剂中凝胶因子分别组装成具有相反超分子手性的纳米纤维。纳米纤维结构对蛋白的粘附能力依赖于超分子手性特征。石英晶体微天平测量、CD光谱及分子动力学模拟证明D型凝胶因子组装成的纳米纤维对蛋白的黏附能力要强于L型凝胶因子组装成的纳米纤维(图S8)。这些研究结果表明相反手性的旋光对映体与生物分子有着不同的相互作用,一旦形成相反手性的微结构,这些相互作用将被放大。

4 总结与展望

超分子手性是超分子化学和材料化学的重要研究方向之一,受到科学工作者的广泛关注,是当前手性科学研究领域的热点。本文综述了近年来超分子手性的最新研究进展,总结了光、温度、氧化还原、pH、溶剂、超声、离子、浓度等刺激对超分子手性的动态调控。超分子手性在手性模板、手性开关、手性催化、手性液晶、手性传感、圆偏振发光材料及生物医用材料等方面的功能应用也为手性材料的研究拓展了新的发展空间。

尽管超分子手性的研究已有较快的发展,但目前这方面的研究尚处于起始阶段,基础理论研究和深入应用仍有许多亟待解决的问题。其中最大的挑战是设计开发化学结构更为简单的手性分子,构建响应性快、稳定性好、灵敏度高、循环使用次数多、使用寿命长的智能超分子手性材料。智能超分子手性材料作为一类新型的软材料,在功能应用方面还需要更加深入的研究。我们坚信超分子手性的功能应用必将会在手性科学研究中发挥出更大作用,科学工作者定会揭开自然界中手性与生命起源的神秘面纱。

参考文献

- 1 Chen Z, Wang Q, Wu X, et al. Optical chirality sensing using macrocycles, synthetic and supramolecular oligomers/polymers, and nanoparticle based sensors. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 4249–4263
- 2 Stefan K, Thomas B. Chirality in thiolate-protected gold clusters. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1318–1326
- 3 Liu M H, Zhang L, Wang T Y. Supramolecular chirality in self-assembled systems. *Chem Rev*, 2015, 115: 7304–7397
- 4 Yang Y, Zhang Y J, Wei Z X. Supramolecular helices: Chirality transfer from conjugated molecules to structures. *Adv Mater*, 2013, 25: 6039–6049
- 5 Gingras M, Felix G, Peresutti R. One hundred years of helicene chemistry. Part 2: Stereoselective syntheses and chiral separations of carbohelicenes. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 1007–1050
- 6 Zhang J, Zhou M J, Wang S, et al. Thermotropic organization of hydrogen-bond-bridged bolaform amphiphiles. *Langmuir*, 2011, 27: 4134–4141
- 7 Zhang X, Wang C. Supramolecular amphiphiles. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 94–101
- 8 Minoia A, Destoop I, Ghijsens E, et al. Design of efficient sergeant molecules for chiral induction in nano-porous supramolecular assemblies. *RSC Adv*, 2015, 5: 6642–6646
- 9 Avalos M, Babiano R, Cintas P, et al. Absolute asymmetric synthesis under physical fields: Facts and fictions. *Chem Rev*, 1998, 98: 2391–2404
- 10 George S J, Bruijn R, Tomović Ž, et al. Asymmetric noncovalent synthesis of self-assembled one-dimensional stacks by a chiral supramolecular auxiliary approach. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 17789–17796
- 11 Zhu X, Li Y, Li Y G, et al. Self-assembled ultralong chiral nanotubes and tuning of their chirality through the mixing of enantiomeric components. *Chem Eur J*, 2010, 16: 8034–8040
- 12 Kondepudi D K, Kaufman R J, Singh N. Chiral symmetry breaking in sodium chlorate crystallization. *Science*, 1990, 250: 975–979
- 13 Köhler K, Föeßer G, Hauster A, et al. Temperature-dependent behavior of a symmetric long-chain bolaamphiphile with phosphocholine headgroups in water: From hydrogel to nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 16804–16813
- 14 Guo P Z, Zhang L, Liu M H. A supramolecular chiroptical switch exclusively from an achiral amphiphile. *Adv Mater*, 2006, 18: 177–180
- 15 Gopal A, Hifsudheen M, Furumi S, et al. Thermally assisted photonic inversion of supramolecular handedness. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 10505–10509
- 16 Li L S, Jiang H Z, Messmore B W, et al. A torsional strain mechanism to tune pitch in supramolecular helices. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 5873–5876
- 17 Li Y N, Xue C M, Wang M F, et al. Photodynamic chiral molecular switches with thermal stability: From reflection wavelength tuning to handedness inversion of self-organized helical superstructures. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 13703–13707
- 18 Yang C, Li J. Thermoresponsive behavior of cationic polyrotaxane composed of multiple pentaethylenhexamine-grafted α -cyclodextrins threaded on poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) triblock copolymer. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 682–690
- 19 Huang Z, Kang S K, Banno M, et al. Pulsating tubules from noncovalent macrocycles. *Science*, 2012, 337: 1521–1526
- 20 Gütz C, Hovorka R, Struch N, et al. Enantiomerically pure trinuclear helicates via diastereoselective self-assembly and characterization of their redox chemistry. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 11830–11838
- 21 Li H L, Yang Y, Wang Y Z, et al. *In situ* fabrication of flower-like gold nanoparticles in surfactant-polyoxometalate-hybrid spherical assemblies. *Chem Commun*, 2010, 46: 3750–3752
- 22 Yan Y, Li B, He Q Y, et al. Synthesis and redox-responsive self-assembly of ferrocene grafted Anderson-type polyoxometalate hybrid complexes. *Soft Matter*, 2012, 8: 1593–1600
- 23 Zhang J, Li W, Wu C, et al. Redox-controlled helical self-assembly of a polyoxometalate complex. *Chem Eur J*, 2013, 19: 8129–8135
- 24 Uesaka A, Ueda M, Makino A, et al. Morphology control between twisted ribbon, helical ribbon, and nanotube self-assemblies with His-containing helical peptides in response to pH change. *Langmuir*, 2014, 30: 1022–1028
- 25 Cuvier A S, Berton J, Stevens C V, et al. pH-triggered formation of nanoribbons from yeast-derived glycolipid biosurfactants. *Soft Matter*, 2014, 10: 3950–3959
- 26 Deng M L, Yu D F, Hou Y B, et al. Self-assembly of peptide-amphiphile C_{12} -A β (11–17) into nanofibrils. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 8539–8544
- 27 Ma M F, Xing P Y, Xu S G, et al. Reversible pH-responsive helical nanoribbons formed using camptothecin. *RSC Adv*, 2014, 4: 42372–42375
- 28 Lin Y Y, Wang A D, Qiao Y, et al. Rationally designed helical nanofibers via multiple non-covalent interactions: Fabrication and modulation. *Soft Matter*, 2010, 6: 2031–2036

- 29 Qing G Y, Shan X X, Chen W R, et al. Solvent-driven chiral-interaction reversion for organogel formation. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 2124–2129
- 30 Mao Y Y, Liu K Y, Meng L Y, et al. Solvent induced helical aggregation in the self-assembly of cholesterol tailed platinum complexes. *Soft Matter*, 2014, 10: 7615–7622
- 31 Gillissen M A J, Koenigs M M E, Spiering J J H, et al. Triple helix formation in amphiphilic discotics: Demystifying solvent effects in supramolecular self-assembly. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 336–343
- 32 Huang Y W, Hu J C, Kuang W F, et al. Modulating helicity through amphiphilicity-tuning supramolecular interactions for the controlled assembly of perylenes. *Chem Commun*, 2011, 47: 5554–5556
- 33 Jin Q X, Zhang L, Liu M H. Solvent-polarity-tuned morphology and inversion of supramolecular chirality in a self-assembled pyridylpyrazole-linked glutamide derivative: Nanofibers, nanotwists, nanotubes, and microtubes. *Chem Eur J*, 2013, 19: 9234–9241
- 34 Ke D, Tang A L, Zhan C L, et al. Conformation-variable PDI@ β -sheet nanohelices show stimulus-responsive supramolecular chirality. *Chem Commun*, 2013, 49: 4914–4916
- 35 Kumar J, Nakashima T, Kawai T. Inversion of supramolecular chirality in bichromophoric perylene bisimides: Influence of temperature and ultrasound. *Langmuir*, 2014, 30: 6030–6037
- 36 Park S H, Jung S H, Ahn J, et al. Reversibly tunable helix inversion in supramolecular gels triggered by Co^{2+} . *Chem Commun*, 2014, 50: 13495–13498
- 37 Ajayaghosh A, Chithra P, Varghese R. Self-assembly of tripodal squaraines: Cation-assisted expression of molecular chirality and change from spherical to helical morphology. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 230–233
- 38 Shin S, Lim S, Kim Y, et al. Supramolecular switching between flat sheets and helical tubules triggered by coordination interaction. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 2156–2159
- 39 Xu L, Miao X R, Cui L H, et al. Chiral transition of the supramolecular assembly by concentration modulation at the liquid/solid interface. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 17920–17929
- 40 Aparicio F, Nieto-Ortega B, Nájera F, et al. Inversion of supramolecular helicity in oligo-*p*-phenylene-based supramolecular polymers: Influence of molecular atropisomerism. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 1373–1377
- 41 Duan P F, Cao H, Zhang L, et al. Gelation induced supramolecular chirality: Chirality transfer, amplification and application. *Soft Matter*, 2014, 10: 5428–5448
- 42 Qiu H, Wang S, Zhang W, et al. Steric and temperature control of enantiopurity of chiral mesoporous silica. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 1871–1877
- 43 Jung J H, Ono Y, Hanabusa K, et al. Creation of both right-handed and left-handed silica structures by sol-gel transcription of organogel fibers comprised of chiral diaminocyclohexane derivatives. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 5008–5009
- 44 Sone E D, Zubarev E R, Stupp S I. Semiconductor nanohelices templated by supramolecular ribbons. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 1705–1709
- 45 Sone E D, Zubarev E R, Stupp S I. Supramolecular templating of single and double nanohelices of cadmium sulfide. *Small*, 2005, 1: 694–697
- 46 Gao P, Zhan C L, Liu M H. Controlled synthesis of double- and multiwall silver nanotubes with template organogel from a bolaamphiphile. *Langmuir*, 2006, 22: 775–779
- 47 Qiao Y, Wang Y J, Yang Z Y, et al. Self-templating of metal-driven supramolecular self-assembly: A general approach toward 1D inorganic nanotubes. *Chem Mater*, 2011, 23: 1182–1187
- 48 Jung S H, Jeon J, Kim H, et al. Chiral arrangement of achiral Au nanoparticles by supramolecular assembly of helical nanofiber templates. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6446–6452
- 49 Kane-Maguire L A P, Wallace G G. Chiral conducting polymers. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 2545–2576
- 50 Jiang S G, Liu M H. A chiral switch based on dye-intercalated layer-by-layer assembled DNA film. *Chem Mater*, 2004, 16: 3985–3987
- 51 Wang Y Z, Li H L, Wu C, et al. Chiral heteropoly blue and controllable switching of achiral polyoxometalate clusters. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4577–4581
- 52 Lu W, Du G H, Liu K Y, et al. Chiroptical inversion induced by rotation of a carbon-carbon single bond: An experimental and theoretical study. *J Phys Chem A*, 2014, 118: 283–292
- 53 Mitov M. Cholesteric Liquid crystals with a broad light reflection band. *Adv Mater*, 2012, 24: 6260–6276
- 54 Mathews M, Zola R, Hurley S, et al. Light-driven reversible handedness inversion in self-organized helical superstructures. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 18361–18366
- 55 Sasaki H, Takanishi Y, Yamamoto J, et al. Supramolecular bent configuration composed of achiral flexible liquid crystal trimers exhibiting chiral domains with opposite handedness. *J Phys Chem B*, 2015, 119: 4531–4538

- 56 Weissflog W, Dunemann U, Findeisen-Tandel S, et al. At the boundary to banana-shaped liquid crystals: Polar properties of phases formed by new asymmetric achiral four-ring bent-core mesogens. *Soft Matter*, 2009, 5: 1840–1847
- 57 Belaisaoui A, Cowling S J, Goodby J W. Spontaneous formation of chiral macrostructures in achiral hockey-stick liquid crystals. *Liquid Cryst*, 2013, 40: 822–830
- 58 Chen D, Wang H, Li M, et al. Chiral random grain boundary phase of achiral hockey-stick liquid crystals. *Soft Matter*, 2014, 10: 9105–9109
- 59 Iida H, Iwahana S, Mizoguchi T, et al. Main-chain optically active riboflavin polymer for asymmetric catalysis and its vapochromic behavior. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 15103–15113
- 60 Qin L, Zhang L, Jin Q X, et al. Supramolecular assemblies of amphiphilic L-proline regulated by compressed CO₂ as a recyclable organocatalyst for the asymmetric aldol reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 7761–7765
- 61 Jintoku H, Takafuji M, Oda R, et al. Enantioselective recognition by a highly ordered porphyrin-assembly on a chiral molecular gel. *Chem Commun*, 2012, 48: 4881–4883
- 62 Miao W, Zhang L, Wang X, et al. Gelation-induced visible supramolecular chiral recognition by fluorescent metal complexes of quinolol-glutamide. *Langmuir*, 2013, 29: 5435–5442
- 63 Zhang L, Qin L, Wang X, et al. Supramolecular chirality in self-assembled soft materials: Regulation of chiral nanostructures and chiral functions. *Adv Mater*, 2014, 26: 6959–6964
- 64 Zou W J, Yan Y, Fang J, et al. Biomimetic superhelical conducting microfibers with homochirality for enantioselective sensing. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 578–581
- 65 Carr R, Evans N H, Parker D. Lanthanide complexes as chiral probes exploiting circularly polarized luminescence. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7673–7686
- 66 Kumar J, Nakashima T, Tsumatori H. Circularly polarized luminescence in supramolecular assemblies of chiral bichromophoric perylene bisimides. *Chem Eur J*, 2013, 19: 14090–14097
- 67 Watanabe K, Osaka I, Yorozya S, et al. Helically π -stacked thiophene-based copolymers with circularly polarized fluorescence: High dissymmetry factors enhanced by self-ordering in chiral nematic liquid crystal phase. *Chem Mater*, 2012, 24: 1011–1024
- 68 Liu G. F, Zhang D, Feng C L, et al. Control of three-dimensional cell adhesion by the chirality of nanofibers in hydrogels. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 7789–7793
- 69 Marchesan S, Easton C D, Styan K E, et al. Chirality effects at each amino acid position on tripeptide self-assembly into hydrogel biomaterials. *Nanoscale*, 2014, 6: 5172–5180
- 70 Lv K, Zhang L, Lu W, et al. Control of supramolecular chirality of nanofibers and its effect on protein adhesion. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 18878–18884

补充材料

- 图 S1 谷氨酸衍生物分别在甲苯、氯仿、*N,N*-二甲基甲酰胺和二甲基亚砷中组装成的纳米纤维、纳米条带、纳米管、微米管示意图
- 图 S2 弯曲形两亲分子的结构以及外界刺激响应下平面片层和螺旋管之间的可逆转变示意图
- 图 S3 齐聚苯基有机凝胶的化学结构和在不同条件下的组装示意图
- 图 S4 以螺旋纳米纤维为模板实现金纳米粒子的手性排列
- 图 S5 高压 CO₂ 调控的囊泡组装体及不对称催化 aldol 反应中过渡态的推测构型
- 图 S6 利用聚苯胺组装成的仿生微米螺旋纤维选择性地识别手性氨基己烷
- 图 S7 通过混合红光、绿光及蓝光高分子得到圆偏振白光材料
- 图 S8 不同手性特征的自组装纳米纤维对人工血清白蛋白展现出不同的黏附能力

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Dynamic control and functionalization of supramolecular chirality

ZHANG Jing¹, YUAN Hong², CAI Jin¹, WEI XueHong² & LIU DianSheng¹

¹ *Institute of Applied Chemistry, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;*

² *College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*

Chirality is the basic features of living matter, which is very common in nature. Inspired by the typical functions of chiral superstructures performed by biological systems, some supramolecular assemblies with chirality have been designed with the help of non-covalent intermolecular interactions, such as hydrogen bonds, π - π stacking, electrostatic forces, van der Waals forces, hydrophobic interactions, and dipole-dipole interactions. The research related to supramolecular chirality has been received increasing interest due to the dynamic characteristics of the non-covalent forces. Supramolecular chirality has become one of the hottest research topics due to the great importance in developing the life sciences, material chemistry and other related disciplines. Supramolecular self-assembly is the effective strategy for the preparation of the nano-materials with special structures and excellent properties. Supramolecular chirality can be constructed following sergeant-soldier principle or majority rule in the assembled system containing chiral molecules. In addition, supramolecular chirality could also emerge through spontaneous symmetry breaking even when only achiral molecules are involved. Dynamic supramolecular chiral materials exhibit excellent stimuli-responsiveness, the assembled structure and functional properties show sensitive change in response to external stimuli. Due to the dynamic characteristics of the supramolecular self-assembly, the supramolecular chirality can be regulated by light, temperature, redox, pH, solvent, ultrasound, ion, concentration, and so on. Supramolecular chirality attracts so much attention due to their potential applications. The supramolecular chirality has been found to be beneficial in chiral templates, chiral switches, chiral catalysis and chiral liquid crystals. Furthermore, some novel functional applications such as chiral sensing, circularly polarized luminescent materials, and biomedical materials have been observed. The achievements expand space for the research field of supramolecular chirality, and provide novel thoughts and methods for the study of chiral scientific issues. We believe that more structural supramolecular chiral systems with functional properties are expected to be developed, and the scientific workers would uncover the mystery of the nature of the chirality and the origin of life in the future.

supramolecular chirality, self-assembly, dynamic control, stimuli responsive, chiral template

doi: 10.1360/N972015-01216