多组分手性超分子的构筑及其应用

成秋鸿, 郝爱友, 邢鹏遥*

山东大学化学与化工学院, 济南 250100

* 联系人, E-mail: xingpengyao@sdu.edu.cn

2020-11-17 收稿, 2020-12-22 修回, 2020-12-30 接受, 2021-02-01 网络版发表

摘要 手性与生命现象密切相关, 如氨基酸、蛋白质和核酸的手性结构, 以及宏观的海螺等. 分子模块的不对称性堆积称为超分子手性. 对超分子手性的出现、放大、转移以及反转的调控是超分子手性中几个重要的研究方向. 超分子手性组装体通常由多种非共价相互作用协同驱动形成, 是一类具有独特手性微环境的软物质. 其中, 含两种或两种以上组分的超分子组装体既可能经过协同组装作用也可能发生自分类. 其存在多种组装路径, 相对于单组分体系复杂得多. 因此, 与发展更为成熟的单组分体系相比, 多组分超分子手性组装体在基础和应用方面的研究都受到了限制. 然而, 研究多组分中的超分子手性既可以模拟复杂的手性生物体系, 也可以加深对自然界中手性起源的理解, 从而进一步应用于仿生学和手性材料, 具有重要的意义. 因此本文主要对多组分手性超分子共组装体系的构建以及可能的应用进行了综述和总结.

关键词 超分子手性, 多组分自组装, 手性调控, 圆偏振发光

分子间非共价键作用可以驱动有机构筑基元自发聚集形成有序结构^[1]. 在生物体内广泛存在着这样的变化过程(超分子自组装), 如基于氢键作用的蛋白质分级组装和DNA双螺旋结构^[2]. 由于非共价键的动态特性, 自组装体系表现出环境适应性^[3]. 非共价键相互作用能灵活调控自组装体的堆积形式. 当自组装倾向于不对称的分子堆积模式时, 所形成的超分子结构表现出手性, 即超分子手性^[4]. 因此, 超分子手性不仅与构筑单元的自身手性和结构有关, 还受分子间非共价相互作用的影响. 超分子手性可以通过分子手性的转移、手性的放大以及破缺诱导产生^[5]. 与单组分相比, 多组分体系的聚集过程十分复杂, 主要包括共组装、自分类和异质结^[6]. 因此, 对含两种及两种以上组分的超分子体系进行手性调控仍是一个具有挑战性的方向. 通过多组分超分子体系的手性调控可以模拟复杂的生物手性系统, 不仅为理解自然同源性以及制备仿生功能

材料提供了新的思路, 还对合理设计先进手性材料有重要的指导意义.

本文结合本课题组在多组分超分子手性组装方面的研究经验, 总结近年来国内外相关研究成果, 着重概述了多组分超分子手性组装体的构建方式, 并简单阐述了多组分超分子手性组装体在手性识别(或传感)、圆偏振发光(circularly polarized luminescence, CPL)以及不对称催化上的应用. 希望可以为相关研究提供帮助, 有利于促进超分子手性组装体在纳米材料、不对称化学、仿生学和非线性光学等多种方向上的发展.

1 多组分手性超分子组装体的构筑

非手性有机化合物能够通过手性构筑单元共组装实现对体系超分子手性的调节. 一般情况下, 非手性有机化合物与手性构筑单元之间存在多种非共价相互作用, 比如氢/卤键、阴离子- π 作用、 π - π 堆积作用、配

引用格式: 成秋鸿, 郝爱友, 邢鹏遥. 多组分手性超分子的构筑及其应用. 科学通报, 2021, 66: 1666–1677

Cheng Q H, Hao A Y, Xing P Y. Supramolecular chirality of multicomponent self-assembled systems and their applications (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1666–1677, doi: 10.1360/TB-2020-1478

位作用、主客体包合作用、静电作用和溶剂影响等^[7,8]。这些非共价键作用能诱导多组分体系中分子有序排列共组装,从而影响体系的超分子手性,比如手性放大、手性转移以及手性反转等^[9]。因此,非手性组分的设计和选择对于构筑多组分超分子手性组装体极其重要,要求非手性组分与手性构筑单元间存在强的相互作用,或者它们能按特定化学计量比共组装成有序结构,而不是自分类。

1.1 双组分体系

1.1.1 溶剂效应

自组装过程易受到溶剂的影响。构筑单元特别是两性性分子在聚集过程中,亲溶剂的分子堆积层更容易暴露于溶剂中。因此,溶剂的改变可能导致分子堆积

方向和超分子手性的巨大变化^[10~13]。如图1所示,含萘酰亚胺和胆固醇基团的分子CN会在不同溶剂中按不同的方式进行自组装^[11]。CN在非极性的正癸烷中会组装成有机凝胶网络结,在CD谱图上的425 nm处观察到正的科顿(Cotton)效应。由于CN非极性的胆固醇单元和极性的萘酰亚胺基团有利于分子在水溶剂中自组装形成脂质体,通过增加THF/H₂O混合体系中水组分的含量调节溶剂的极性,可以对分子的组装产生显著影响。水含量为70%时,CN自组装成螺旋纤维,分别在500和450 nm处出现正和负的信号,出现激子科顿效应。进一步增加水含量至90%,分子组装形成囊泡,在435和467 nm处表现出负的科顿效应。与凝胶体系相比,CD信号发生了反转。此外,染料分子NR能与CN通过芳环间的 π - π 作用发生共组装。虽然在基态时手性几乎没有

图1 (网络版彩色)CN与NR在不同溶剂中组装手性光学性能的变化^[11]。(a) CN、NR的化学结构,在不同极性溶剂中的共组装形态以及CPL信号的变化;(b) 正十烷中CN有机凝胶以及不同量NR共组装体系的CD;(c) 水中CN以及不同量NR共组装体系的CD;(d) 甲醇/CH₂Cl₂=1/2体系中,CN与不同量的NR作用的CD;(e) THF/H₂O=3/7体系中CN以及不同量的NR共组装体系的CD

Figure 1 (Color online) Change of chiroptical property of CN and NR in various solvent^[11]. (a) Chemical structures of CN and NR, their coassembled structures in different polar solvents, as well as finely controlled CPL properties; (b) CD spectra of CN organogel in decane with different molar fractions of NR; (c) CD spectra of CN self-assembly in water loaded with NR; (d) CD spectra with different NR molar ratios in methanol/CH₂Cl₂=1/2; (e) CD spectra of CN helical assemblies loaded with different fractions of NR (THF/H₂O=3/7)

转移到受体NR上,但在光激发态时,手性从CN上成功向发光物质NR转移,产生能量转移CPL.由此,通过溶剂的改变,实现了对超分子手性的调控,并且通过引入适宜的染料分子实现了CPL的合理控制,是一种产生CPL的重要手段.除了极性的影响,溶剂分子也通过有方向性的非共价键作用(如氢键和 π - π 堆积作用等)在构筑模块堆积序列中按有序方式排列,作为活性组分影响自组装过程以及超分子手性^[12].

1.1.2 氢键作用

氢键是构筑超分子组装体的重要作用力,具有方向性和相对较强的强度^[14].它不仅为DNA螺旋和蛋白质折叠等螺旋状生物大分子提供了基础,对人工手性自组装也作出了重要贡献.有机构筑单元中的氢键具有方向性,能一定程度上决定组装的空间取向.因此引入能够改变氢键方向的第二组分是一种调控超分子手性的有利方法^[15]. sp^2 杂化的N原子如吡啶、咪唑衍生物等易与羧酸单元形成氢键,改变单组分体系中的氢键作用,从而影响组装体的超分子手性^[16-19].比如,图2中N-封端的丝氨酸衍生物(NSer和PSer)自身倾向于二维方向上的堆积,能自组装成不具备纳米手性的片层结构^[20].向其中引入与氨基酸存在多重氢键作用的非手性联吡啶(BP和BPE)、三聚氰胺(Mm和 $BnMm$)以及苯并咪唑衍生物(TBIB和BBIB),能共组装得到手性纳米结构,表现出不同的科顿效应,从而实现对手性的调控.三聚氰胺及其衍生物具有良好的与

氨基酸共组装生成有序超结构的能力,诱导纳米手性的产生.

1.1.3 结构类似物

向含手性中心的模块单元中引入结构类似物是另一种可行的制备超分子多组分手性组装体的手段.分子聚集时存在自分类和共组装两种完全不同的组装方式^[21].路径的复杂性来源于动力学和热力学控制上的平衡.类似物之间共组装的实现需要构筑单元之间强的作用力或者相似的分子堆积模式.手性光谱数据可以反映手性类似物间组装的丰富信息,为自分类或者共组装提供证据.如图3所示,将胆固醇单元分别与氰基二苯乙烯和萘二甲酰亚胺结构相连得到一组类似分子CCS和 $C_{10}CN$ ^[22].通过分析CD光谱证明了体系中的自分类或共组装变化.囊泡体系中,固定体系的总浓度,将CCS和 $C_{10}CN$ 按10:0~0:10的不同比例混合,从CD谱图上可以看到,CCS囊泡体系在紫外可见吸收区域未表现出明显的CD信号, $C_{10}CN$ 呈现出一个弱的信号.但是当调节 $C_{10}CN$ 在体系中的比例为30%(mol)~50%(mol)时,在360~390 nm范围内出现一个强的负信号,对应在CCS的吸收区域,并且 $C_{10}CN$ 对应的450 nm处的CD信号也增强,由此可以证明两种分子之间发生了共组装.凝胶态时,即使加入50%(mol)的CCS,也不会有对应的CD信号的出现,证明凝胶态时发生自分类.在谷氨酸树枝状分子修饰的苊和萘酰亚胺分子组装体系中同样存在这种自分类和共组装现象^[23].与水溶剂相

图2 (网络版彩色)NSer和PSer的组装^[20]. (a) 分子结构; (b), (c) TEM图片; (d), (e) AFM图片

Figure 2 (Color online) Self-assembly of NSer and PSer^[20]. (a) Structures; (b), (c) TEM images; (d), (e) AFM images

图3 (网络版彩色) CCS- $C_{10}CN$ 的共组装^[22]. (a) 不同比例CCS- $C_{10}CN$ 共组装的CD谱图; (b) 随 $C_{10}CN$ 的滴定CCS的CD变化; (c) $C_{10}CN$ 加入不同浓度CCS后归一化的CD谱图; (d) PDG和NDG的分子结构以及组装的示意图^[23]

Figure 3 (Color online) Coassembly of CCS- $C_{10}CN$ ^[22]. (a) CD spectra of CCS- $C_{10}CN$ coassembled system with different molar ratios; (b) CD spectra of CCS upon the titration of $C_{10}CN$; (c) normalized CD spectra with the addition of CCS in decane gel of $C_{10}CN$; (d) chemical structures of PDG and NDG and their assemble^[23]

比, 在非极性的正十烷中出现超分子手性反转的现象. 水分子与NDG的萘酰亚胺基团之间的氢键作用导致NDG发生水化作用, 在水溶液中自组装时对疏水性的PDG表现出排斥作用, 不利于共组装. 在正十烷中, 超分子手性的出现证明了即使在低浓度时PDG/NDG也

能共组装, 发生手性转移.

1.1.4 有机/无机共组装

除了纯有机构建模块, 有机物和无机材料(如钙钛矿、多金属氧酸盐、量子点、二氧化硅以及金/银纳米粒子等)的共组装也是构筑多组分手性超分子体系的

方法^[24~27]. 有机和无机手性纳米结构的有序共组装能制备具有特定功能的杂化纳米材料, 比如钙钛矿或量子材料等. 无机材料优秀的发光性能, 可以使体系产生CPL. 对于有机/无机体系, 手性从手性有机模块转移到无机材料中, 有效制备得到手性无机超结构. 尺寸、大小和螺旋间距可控的手性无机超结构可作为手性模板, 在光学、催化和治疗等领域发挥重要的应用价值. Attoui等人^[26]通过静电作用以及直接的吸附耦合将非手性的多金属氧酸盐(POM)作用到手性的二氧化硅纳米螺旋上, 制备得到光活性的基于POM的二氧化硅纳米螺旋(图4). 对于不含手性的组装体系, 同样可能表现出超分子手性. Szustakiewicz等人^[27]通过金纳米粒子与非手性的液晶分子共结晶组装得到高度有序的纤维, 在不同区间内优先向右或者向左扭曲.

1.2 三组分手性聚集体

与双组分体系相比, 三组分体系中存在的组装路径更加复杂, 相互竞争, 通常很难控制体系朝设想的三组分共组装方向进行. 通过手性的层层传递, 在双组分

体系研究的基础上, 利用相对较强的氢键和 π - π 堆积的非共价作用力, 本课题组^[28~31]制备了一系列三组分超分子手性共组装体系, 实现了对多组分超分子手性的调控, 并且由于有机发光团的引入, 体系表现出可调的CPL信号. 由于氨基酸的羧基结构与三聚氰胺衍生物可以通过多重氢键作用调节共组装体系的手性, 而苊与蒽亚酰胺之间存在的 π - π 堆积同样可以应用于调节共组装体系的超分子手性, 因此, 对氨基酸修饰的苊和蒽亚酰胺以及三聚氰胺衍生物的二组分体系进行探究(图5)^[28]. TBIB通过氢键作用与氨基酸按1:3的摩尔比作用, 这使得TBIB具有与多个含羧基的分子作用的潜力. 谷氨酸通过短的烷基链与苊(PG)和蒽亚酰胺(NG)结构连接制备得到的分子既提供了手性中心, 也表现出不同的发光性质(图5). 将PG、NG和TBIB三种构筑单元视为模块化的自组装三元体系, 有利于制备超分子手性以及CPL可调的软材料. PG自组装能得到M手性螺旋, 并有蓝色的右手旋CPL发射, 与TBIB作用后, 转变为P手性螺旋的纳米纤维, CPL消失. 具有黄色左手旋CPL的NG可能穿插到PG的层状序列中, 共组装产生左

图4 (网络版彩色) Au NPs左手旋(a)和右手旋(b)区域的AFM高度图^[26]及POM二氧化硅纳米螺旋的示意图(c)^[27]

Figure 4 (Color online) AFM of Au NPs images in left- (a) and right-handed (b) domain^[26], and schematic approaches of the synthesis of POM-based silica nanohelices (c)^[27]

图5 (网络版彩色)多组分共组装示意图^[29-31]。(a) PG、NG和TBIB的分子结构,以及它们不同的组装模式和超分子作用;(b) PF、PV、TCNB、TBIB的分子结构,不同的组装情况以及超分子作用;(c) PA、PP、Mm、TCNQ分子结构以及存在的非共价键作用

Figure 5 (Color online) Schemes of multicomponent coassembly^[29-31]。(a) Structures of PG, NG, TBIB and their various self-assembly modes; (b) structures of PF, PV, TCNB, TBIB and their various self-assembly modes; (c) structures of PA, PP, Mm, TCNQ and their non-covalent interaction existing in coassemble systems

右手旋的双CPL。NG/TBIB能共组装得到P螺旋的纳米纤维,具有黄色左手旋CPL。此外,NG、PG和TBIB还能发生三元共组装,表现出右手旋的CPL,实现了多组分的手性及CPL调控。

1,2,4,5-四氰基苯(TCNB)与7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷(TCNQ)作为缺电子分子能与苊发生电子转移形成共组装体系。因此,可以通过向氨基酸修饰的苊以及易于羧基结构形成氢键的三聚氰胺或苯并咪唑衍生物的双组分体系中引入TCNB或TCNQ,构筑手性以及发光性质可调的三组分超分子手性组装体(图5)^[29-31]。此外,由于多糖类的大环分子具有一个可以用于包含特定分子的空腔,以及能提供分子间氢键作用的多个羟基,也可以作为手性基元用于构筑多组分超分子手性体系。段鹏飞和刘鸣华课题组^[32]选用 β -环糊精(β -CD)提供分子手性,通过主客体作用与表面活性剂十二烷基硫酸钠形成超分子配合物,将手性传递到

了超分子配合物中。超分子配合物进一步通过分子间的氢键作用,组装成手性可以通过电子显微镜以及光谱测试检测到的螺旋管。

除了纯有机体系,本课题组^[33]同样对有机/无机共组装的三组分体系进行了研究。由于苯并咪唑与水溶性天然羧酸之间强的氢键作用,可以共组装诱导体系超分子手性的改变。金属离子作为第三组分引入体系,其中Mn(II)和Zn(II)能选择性地改变BBIB/TA共组装体的CD信号,增强了体系的复杂性(图6(a))。黏土是一种层状的无机物,表面的电荷可以灵活调节,能与不同的带电荷分子通过静电作用进行组装。我们设计了两种N-封端的手性氨基酸构筑单元,去质子化的苯丙氨酸衍生物NF和PF分别在水中自组装成纤维和球形胶束,能与含正电荷的氨基黏土通过静电作用结合。其中,PF能与氨基土共组装得到超螺旋结构,产生了具有宏观手性的螺旋堆积。黏土表面的这种手性分子排列

图6 (网络版彩色)有机无机共组装示意图^[33,34]。(a) BBIB、MA的结构及其与Mn²⁺、Zn²⁺的超分子共组装; (b) PF、AC、TCNB的自组装以及共组装

Figure 6 (Color online) Scheme of organic-inorganic coassembly^[33,34]. (a) Structures of BBIB, MA and their coassembled behaviour with Mn²⁺ and Zn²⁺; (b) structures of PF, AC, TCNB and their coassembled behaviour

有利于与缺电子的TCNB进行超分子组装, 进行电荷转移, 实现了三组分的超分子组装体的手性以及CPL调控(图6(b))^[34]。

2 超分子手性多组分体系的应用

2.1 超分子手性识别与传感

手性识别是超分子化学中的一个重要课题。发展手性识别的方法在生物医学以及工业应用上都有重要的价值^[35]。手性分子分别与对映异构体作用可以产生完全不同的结果^[36], 这些不同的作用可以通过光谱或测定其晶体结构来确定^[37,38]。主客体化学的研究与手性识别紧密相连, 比如环糊精在手性识别上的应用^[39]。

另一方面, 手性识别不仅描述分子与不同手性分子间的作用, 同样可以表示超分子组装体与手性分子间的作用。在这里我们主要讨论多组分超分子组装体在手性识别上的应用。比如, 当手性超分子凝胶与不同的手性分子作用时, 可以通过超分子凝胶表观或流变学性质的变化实现手性识别, 甚至可以直接通过肉眼检测到超分子凝胶溶液-凝胶的转变或者颜色的变化, 表达出手性识别^[40]。Shinkai课题组^[41]制备了一种新的基于OPV-Me的荧光手性传感器, 对不同手性的1,2-环己烷二酸(RR-CHDA和SS-CHDA)表现出高的手性识别能力(图7)。RR-CHDA和SS-CHDA不仅能通过不同的堆积模式与OPV-Me作用, 并且OPV-Me与RR-CHDA作用后体系的荧光强度是与SS-CHDA手性分子作用的30

图7 (网络版彩色)OPV-Me荧光手性传感器^[41]. (a) OPV-Me以及RR-, SS-CHDA的分子结构; RR-和SS-CHDA存在时, 体系的荧光变化(b)及其对应的宏观图片(c); (d) 515 nm处荧光强度与RR-CHDA含量的线性关系

Figure 7 (Color online) Sensor of fluorescent chirality^[41]. (a) Chemical structures of OPV-Me and enantiomeric RR- and SS-CHDA; fluorescence spectra of OPV-Me in the presence of RR- and SS-CHDA (b) and corresponding photo-graph (c); (d) plot of the FL intensity of OPV-Me at 515 nm against RR-CHDA fraction

倍. 通过OPV-Me与CHDA共组装的形成, 体系的荧光强度与ee值表现出线性关系, 这为其作为手性传感器提供了可能.

2.2 圆偏振发光

由有机分子构成的手性超分子组装体系作为产生圆偏振发光的一个重要来源, 是手性超分子组装体的另一个重要应用^[42~45]. 圆偏振光具有固定的手性, 一般认为是自然同源性以及生命体中手性信息的一个可能来源. 发色团对于手性超分子组装体产生圆偏振光是不可缺少的存在, 当存在于不对称环境中的发色团受到光激发时, 即会产生圆偏振发光^[46]. 刘鸣华课题组^[47]报道了一种 C_3 对称的手性凝胶因子, 可以独立形成六边的纳米管结构并且具有封装客体分子的能力(图8). 通过有机凝胶化, 向其中引入非手性的AIE(聚集诱导手性发光)分子时, 体系发射出CPL. 并且CPL的方向可以通过控制纳米管的超分子手性来控制. 多种AIE分子都可以封装进该纳米管中, 发射出CPL, 从而得到了全波段可调的CPL.

2.3 超分子手性催化与手性模板

自应用于不对称反应的高效轴向手性催化剂问世以来, 用于温和条件下不对称反应的超分子催化剂也

得到了广泛的研究. 不同的超分子组装体, 如: 螺旋型纳米棒、纳米管、囊泡等多种手性超分子组件被成功制备出来并应用于不对称反应^[48,49]. 如图9所示, 通过将纳米管与不同的金属离子配位, 共组装制备出了一系列M-HN催化剂^[49]. 其中, Bi(III)-HN对不对称的Mukaiyama醛醇反应表现出良好的催化作用, 具有较高的非对映选择性和对映选择性(图S1(a)). 而Cu(II)-HN对不对称Diels-Alder反应具有较高的反应速率和对映选择性. 当 Cu^{2+} 加入到凝胶分散体系时, 双头基两亲分子形成纳米管结构, Cu^{2+} 与纳米管表面的羧酸结构配位, 金属离子按纳米管的手性在其表面进行排列, 当底物比如烯酮加入到Cu(II)-HN水溶液分散体中时, 通过CD谱图证明底物将与Cu(II)-HN的表面配位. 再引入反应的第二组分环戊二烯, 反应表现出选择性. 综上, 一方面Cu(II)-HN使底物分子按螺旋方式排列, 另一方面为底物提供了立体选择性的位置. 因此, 当底物聚集到纳米管上后, 反应可以在纳米管表面协同进行, 极大地提高了反应活性和选择性.

Urushima等人^[50]制备的多苯环蒽衍生物能自组装成外消旋的双螺旋结构(图S1(b)). 通过NMR和CD光谱证明, 当存在手性胺(一元和二元胺)时, 手性胺夹在两羧基结构之间, 形成三明治结构诱导左或右双螺旋的产生, 两前手性蒽通过对映异构的面选择性堆积. 其

图8 (网络版彩色)通过手性凝胶封装AIE发光染料制备CPL活性纳米管的方法(a)、引入AIE分子后共组装体系在紫外光照下发光变化的宏观图片(b), 及其对应的荧光光谱图(c)^[47]

Figure 8 (Color online) Method to fabricate CPL-active nanotubes through a chiral super gel encapsulating AIEgen dyes (a), the photograph of AIEgen dyes-doped cogels under UV light irradiation (b) and the corresponding fluorescence spectra (c)^[47]

中, (R)-苯乙胺作为手性双螺旋诱导剂, 与手性胺配位的光活性双螺旋通过光辐射二聚, 反-二聚体为主要产物, ee高达98%, 实现了手性模板诱导不对称光环化反应的定向进行。

3 总结与展望

手性是分子和材料在超分子尺度上的重要性质, 高度影响着它们的应用价值。本文主要结合本课题组工作就调控多组分体系中的超分子手性作了综述。讨论了非手性有机分子与手性物质通过氢键, 配位作用共组装, 诱导宏观手性的产生以及手性的翻转。比如, 溶剂的极性以及在共组装体中的有序排列可能对构筑模块的手性产生影响。手性类似物的共组装对体系的手性光学性质也能产生极大的影响, 通过对体系环境的改变, 诱导体系按特定方向进行, 产生超分子手性并且实现了对CPL的调控。

尽管多组分超分子手性体系的研究已经有了这些发展, 但在这一领域仍有许多待解决的问题。比如, 目前超分子手性主要通过电子显微镜以及光谱来进行表征, 缺乏定量的分析, 提前设计构筑模块的分子手性来预测超分子手性是非常困难的。对比单组分体系, 更多组分的超分子体系的路径复杂性呈现出指数增长, 在形成高度有序的结构上存在极大的困难。因此, 复杂程度较高的多组分共组装体系还需要深入研究, 来模拟生命体中的多组分手性体系, 设计先进的手性材料。多组分超分子手性组装体在不同的领域里都表现出了惊人的应用潜力, 通过设计合成构筑模块来制备手性可控的共组装体是一个很有前途的研究方向, 它可能应用于改变生物体系中特定蛋白质或DNA的功能, 达到治疗效果。另一方面, 多组分超分子手性组装体也能为手性催化提供一个方便有效的方法。因此, 基于多组分体系的超分子手性方面的研究具有广阔的发展前景。

参考文献

- 1 Vinson V. Designing proteins to self-assemble. *Science*, 2015, 19: 1327
- 2 Shen H, Fallas J A, Lynch E, et al. *De novo* design of self-assembling helical protein filaments. *Science*, 2018, 362: 705–709
- 3 Wei P, Zhang X, Liu J, et al. New wine in old bottles: Prolonging room-temperature phosphorescence of crown ethers by supramolecular interactions. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 9293–9298
- 4 Liu M, Zhang L, Wang T. Supramolecular chirality in self-assembled systems. *Chem Rev*, 2015, 115: 7304–7397
- 5 Xing P, Zhao Y. Controlling supramolecular chirality in multicomponent self-assembled systems. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 2324–2334
- 6 Xing P, Li P, Chen H, et al. Understanding pathway complexity of organic micro/nanofiber growth in hydrogen-bonded coassembly of aromatic amino acids. *ACS Nano*, 2017, 11: 4206–4216
- 7 Amabilino D B, Smith D K, Steed J W. Supramolecular materials. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 2404–2420
- 8 Wang F, Qiu H, Feng C. Wrapping chiral nanoribbons into coiled and condensed microstructures in supramolecular hydrogels. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2002936
- 9 Peterca M, Imam M R, Ahn C H, et al. Transfer, Amplification, and inversion of helical chirality mediated by concerted interactions of C₃-supramolecular dendrimers. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2311–2328
- 10 Xing P, Chen H, Bai L, et al. Superstructure formation and topological evolution achieved by self-organization of a highly adaptive dynamer. *ACS Nano*, 2016, 10: 2716–2727
- 11 Cao Z, Zhu F, Hao A, et al. Tailoring circularly polarized luminescence of cholesteryl conjugated naphthalimides via solvent polarity. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 7965–7972
- 12 Huang Z, Kang S K, Banno M, et al. Pulsating tubules from noncovalent macrocycles. *Science*, 2012, 337: 1521–1526
- 13 Cao Z, Wang B, Zhu F, et al. Solvent-processed circularly polarized luminescence in light-harvesting coassemblies. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 34470–34478
- 14 Shen Z, Wang T, Liu M. H-bond and π - π stacking directed self-assembly of two-component supramolecular nanotubes: Tuning length, diameter and wall thickness. *Chem Commun*, 2014, 50: 2096–2099
- 15 Wang Z, Cheng Q, Xing P, et al. Hydrogen bonded co-assembly of aromatic amino acids and bipyridines that serves as a sacrificial template in superstructure formation. *Soft Matter*, 2019, 15: 6596–6603
- 16 Guo Z, De Cat I, Van Aeverbeke B, et al. Affecting surface chirality via multicomponent adsorption of chiral and achiral molecules. *Chem Commun*, 2014, 50: 11903–11906
- 17 Deng M, Zhang L, Jiang Y, et al. Role of achiral nucleobases in multicomponent chiral self-assembly: Purine-triggered helix and chirality transfer. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 15062–15066
- 18 Xing P, Chen H, Xiang H, et al. Selective coassembly of aromatic amino acids to fabricate hydrogels with light irradiation-induced emission for fluorescent imprint. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705633
- 19 Xing P, Phua S Z F, Wei X, et al. Programmable multicomponent self-assembly based on aromatic amino acids. *Adv Mater*, 2018, 30: 1805175
- 20 Xing P Y, Li Y G, Zhao Y L, et al. Occurrence of chiral nanostructures induced by multiple hydrogen bonds. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 9949–9954
- 21 Xing P, Zhao Z, Hao A, et al. Tailoring luminescence color conversion via affinitive co-assembly of glutamates appended with pyrene and naphthalene dicarboximide units. *Chem Commun*, 2016, 52: 1246–1249
- 22 Xing P, Tham H P, Li P, et al. Environment-adaptive coassembly/self-sorting and stimulus-responsiveness transfer based on cholesterol building blocks. *Adv Sci*, 2018, 5: 1700552
- 23 Xing P, Yang C, Wang Y, et al. Solvent-controlled assembly of aromatic glutamic dendrimers for efficient luminescent color conversion. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1802859
- 24 Shi Y, Duan P, Huo S, et al. Endowing perovskite nanocrystals with circularly polarized luminescence. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705011
- 25 Hao C, Gao Y, Wu D, et al. Tailoring chiroptical activity of iron disulfide quantum dot hydrogels with circularly polarized light. *Adv Mater*, 2019, 31: 1903200
- 26 Attoui M, Pouget E, Oda R, et al. Optically active polyoxometalate-based silica nanohelices: Induced chirality from inorganic nanohelices to achiral POM clusters. *Chem Eur J*, 2018, 24: 11344–11353
- 27 Szustakiewicz P, Kowalska N, Grzelak D, et al. Supramolecular chirality synchronization in thin films of plasmonic nanocomposites. *ACS Nano*, 2020, 14: 12918–12928
- 28 Liang J, Zhang N, Hu X, et al. A ternary modular molecular co-assembly with flexibly tailored chiroptical properties. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 4321–4328
- 29 Wang Z, Hao A, Xing P. Chiroptical helices of *N*-terminal aryl amino acids through orthogonal noncovalent interactions. *Angew Chem Int Ed*,

- 2020, 59: 11556–11565
- 30 Wang Z, Zhang H, Hao A, et al. Modular molecular self-assembly for diversified chiroptical systems. *Small*, 2020, 16: 2002036
- 31 Zong Z, Li P, Hao A, et al. Self-assembly of *N*-terminal aryl amino acids into adaptive single- and double-strand helices. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 4147–4155
- 32 Liang J L, Qin X, Duan P F, et al. Hierarchically chiral lattice self-assembly induced circularly polarized luminescence. *ACS Nano*, 2020, 14: 3190–3198
- 33 Zhao J, Liu Y, Hao A, et al. High-throughput synthesis of chiroptical nanostructures from synergistic hydrogen-bonded coassemblies. *ACS Nano*, 2020, 14: 2522–2532
- 34 Liang J, Hao A, Xing P. Noncovalently modulated chiral nanoclays for circularly polarized luminescence color conversion. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 45665–45672
- 35 Hu Y, Long S S, Yoon J Y, et al. Revisiting imidazolium receptors for the recognition of anions: Highlighted research during 2010–2019. *Chem Soc Rev*, 2021, doi: 10.1039/D0CS00642D
- 36 Hu M, Yuan Y X, Wang W, et al. Chiral recognition and enantiomer excess determination based on emission wavelength change of AIEgen rotor. *Nat Commun*, 2020, 11: 161
- 37 Zhang L, Wang H X, Li S, et al. Supramolecular chiroptical switches. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 9095–9120
- 38 Hu M, Feng H T, Yuan Y X, et al. Chiral AIEgens—Chiral recognition, CPL materials and other chiral applications. *Coord Chem Rev*, 2020, 416: 213329
- 39 Wang Y, Sun Y, Bian H, et al. Cyclodextrin porous liquid materials for efficient chiral recognition and separation of nucleosides. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 45916–45928
- 40 Yue B, Yin L, Zhao W, et al. Chirality transfer in coassembled organogels enabling wide-range naked-eye enantiodifferentiation. *ACS Nano*, 2019, 13: 12438–12444
- 41 Noguchi T, Roy B, Yoshihara D, et al. A chiral recognition system orchestrated by self-assembly: Molecular chirality, self-assembly morphology, and fluorescence response. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 12518–12522
- 42 Liu K R, Shen Y H, Cheng Y X, et al. Strong CPL of achiral liquid crystal fluorescent polymer via the regulation of AIE-active chiral dopant. *Chem Commun*, 2020, 56: 12829–12832
- 43 Luo X F, Han H B, Yan Z P, et al. Multicolor circularly polarized photoluminescence and electroluminescence with 1,2-diaminecyclohexane enantiomers. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 23172–23180
- 44 Chen W, Ma K, Duan P, et al. Circularly polarized luminescence of nanoassemblies via multi-dimensional chiral architecture control. *Nanoscale*, 2020, 12: 19497–19515
- 45 Yuan Y X, Hu M, Zhang K R, et al. The largest CPL enhancement by further assembly of self-assembled superhelices based on the helical TPE macrocycle. *Mater Horiz*, 2020, 7: 3209–3216
- 46 Jiang H, Jiang Y, Han J, et al. Helical nanostructures: Chirality transfer and a photodriven transformation from superhelix to nanokebab. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 785–790
- 47 Han J, You J, Li X, et al. Full-color tunable circularly polarized luminescent nanoassemblies of achiral aiegens in confined chiral nanotubes. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606503
- 48 Desmarchelier A, Caumes X, Raynal M, et al. Correlation between the selectivity and the structure of an asymmetric catalyst built on a chirally amplified supramolecular helical scaffold. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 4908–4916
- 49 Jiang J, Meng Y, Zhang L, et al. Self-assembled single-walled metal-helical nanotube (M-HN): Creation of efficient supramolecular catalysts for asymmetric reaction. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 15629–15635
- 50 Urushima A, Taura D, Tanaka M, et al. Enantiodifferentiating photodimerization of a 2,6-disubstituted anthracene assisted by supramolecular double-helix formation with chiral amines. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 7478–7486

补充材料

图S1 金属配位的螺旋纳米管的制备及其应用于不对称催化的示意图, 以及文中涉及的萘衍生物及手性胺的示意图

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.

Summary for “多组分手性超分子的构筑及其应用”

Supramolecular chirality of multicomponent self-assembled systems and their applications

Qihong Cheng, Aiyao Hao & Pengyao Xing^{*}

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China

^{*} Corresponding author, E-mail: xingpengyao@sdu.edu.cn

Chirality is closely associated with life, such as amino acids at the molecular level, secondary structures of proteins (DNA, RNA), nanoscale helices and macroscopic conches. Due to the dynamic property of non-covalent bond, self-assembly of molecule shows environmental adaptability. The stacking form of molecule can be regulated via tuning non-covalent interaction. The asymmetric aggregation of molecular building blocks is called supramolecular chirality which is not only related to the structure of molecule and molecular chirality, but also influenced by non-covalent interaction. Regulation of the emergence, amplification, transfer and inversion of supramolecular chirality is an important field. The assemblies with supramolecular chirality are usually driven by various non-covalent interactions with unique chiral micro-environment. Design and fabrication of supramolecular assemblies with two or more kinds of components are much more complex than the single component systems due to the complexity of possible pathways. Compared with single-component systems which have already matured, both basic and application research of multi-component supramolecular chiral assemblies are still limited. However, the study of supramolecular chirality of multicomponent self-assembled systems not only benefit to simulate complex biological systems, but also contribute to the deep understanding of the origin of homochirality in nature to further apply in bionics, which is of great significance. Therefore, in this review article, we mainly discuss the construction of multicomponent self-assembled systems including solvent effect, hydrogen bond, structural analogues, organic/inorganic co-assembly. Solvent polarity has a great influence on self-assembled process of molecules especially for amphiphiles whose molecular stacking layer that exposes to solvents should be solvophilic. Besides the effect of polarity, solvent molecules also could act as an active component to participate self-assembled process generating significant influence on self-assembly behavior and even supramolecular chirality. Due to the directionality and relatively strong intensity compared with other non-covalent interactions, hydrogen bonding has been considered as the important interaction to construct supramolecular assemblies. Hydrogen bonding could be widely observed among amide/imide, ureido and carboxylic acid groups which has been introduced in this review in detail. And the influence of hydrogen bond to supramolecular chirality also has been fully discussed. Introducing structural analogues into building block with chiral center is another effective method to construct multicomponent supramolecular assemblies. Two different paths upon the aggregation of structural analogues including self-sorting and coassembly might occur which are controlled via equilibrium of kinetically or thermodynamically. The realization of coassembly between structural analogues requires strong interactions between components or similarly staking mode. Because of the excellent properties of inorganic material especially in luminescence, inorganic/organic coassembled materials which could be applied in chiroptical with tunable chiral and optical properties have emerged. Moreover, a serial of three component supramolecular assemblies with tunable chiral and optical properties based on the research of double components have been developed. Strong non-covalent interactions including hydrogen bond and π - π stacking interaction are benefit for forming multicomponent supramolecular chiral assemblies. Besides design and fabrication multicomponent supramolecular chiral assemblies, we also introduced their applications in chiral recognition, circularly polarized luminescence (CPL), chiral catalysis and chiral template. Chiral recognition not only displays the interaction between achiral molecules with various chiral molecules, but also between supramolecular assemblies with chiral molecules. We mainly discussed the recognition of supramolecular assemblies to enantiomers. CPL is a nonnegligible application field of multicomponent supramolecular chiral assemblies which has attracted increasing attention due to its wide potential applications in optical displays, encryption and storage of information, photoelectric devices, chiroptical materials, and so on. Catalysts for asymmetric reactions under mild conditions have been widely studied based on different supramolecular assemblies including helical nanorods, nanotubes and vesicles. We expect this review will serve as an introduction and reference for researchers who are interested in exploring this field.

supramolecular chirality, multicomponent self-assembly, chiral manipulation, circularly polarized luminescence

doi: [10.1360/TB-2020-1478](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1478)