中国科学 B辑:化学 2009 年 第 39 卷 第 7 期: 620 ~ 628
www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

D-, *L*-苯丙氨酸诱导非手性菁染料的手性组装

曾力希[①], 何裕建[①②*], 戴志锋[①], 王健[①], 王彩旗[①], 杨永刚[③]

① 中国科学院研究生院化学与化学工程学院, 北京 100049;
② 北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191;
③ 苏州大学材料与化学化工学部有机合成重点实验室, 苏州 215123
* 通讯作者, E-mail: heyujian@gucas.ac.cn

收稿日期：2008-11-27; 接受日期：2009-01-24

摘要 超分子手性与分子自组装是生命体中非常重要和有趣的现象. 报道了 *D*, *L*-苯丙氨酸等氨基酸在氯化钠溶液中通过非共价键相互作用诱导非手性菁染料(Pseudoisocyanine, PIC) *J*-聚集体超分子手性的形成. 实验结果表明, 诱导的手性菁染料 PIC 聚集体发色团在 π-π*跃迁区域产生了特征的镜像圆二色性, 其圆二色信号和强度强烈地依赖于氨基酸的绝对构型、浓度、侧链基团和溶液温度. 原子力显微镜照片清楚地表明, *J*-聚集体由相互交联的纳米纤维组成, 诱导的圆二色性可能来源于纤维状聚集体的宏观螺旋排列.

关键词
超分子手性
自组装
氨基酸
J-聚集体
圆二色性

1 引言

分子与分子聚集体手性是化学、生物学和材料学等研究领域的基本课题. 超分子手性构成自然界不可分割的一部分, 如通过非共价键相互作用组装的DNA双螺旋结构和蛋白质的二级α螺旋手性结构. 最近, 由非手性分子组装成具有手性响应性的超分子纳米结构越来越吸引起人们的兴趣[1~4]. 其中, 非手性菁染料[5~8]和卟啉[9~12]的手性*J*-聚集体由于其在光电材料、光合成方面的潜在应用以及有助于理解生命分子的手性起源而尤其引人注目[13,14].

自从Jelly和Scheibe首次发现菁染料在水溶液中能产生相对于单体紫外吸收发生红移且窄而强的聚集体(即*J*-聚集体)以来[15], 菁染料(Pseudoisocyanine, PIC) *J*-聚集体在均相溶液和界面上被广泛研究. 在以前的报道中, 近场扫描光学显微镜[16]、低温透射电子显微镜[17,18]、原子力显微镜[19]、吸收光谱[20,21]、荧光光谱[22]以及其他光谱方法被用来对非手性菁染料*J*-聚集体进行表征. Stryer等[23]和Mason[24]分别报道过用圆二色光谱在*α*-*L*-聚谷氨酸和光活性酒石酸盐存在条件下组装手性菁染料*J*-聚集体的先驱性工作. 近年来, 非手性菁染料的手性诱导和组装的研究主要以蛋白质[8,25,26]、寡肽[23]、DNA[27,28]和淀粉[7]等生物大分子为模板. 然而, 作为化学和生物传感重要靶点的生物小分子在构筑功能超分子系统中却往往被人忽视[6]. 重要的生物小分子与功能有机分子的共组装能有效地将生物分子的结构信息转换为物理化学信号[29]. 氨基酸是生物体中非常重要的生命小分子, 它的分子结构(例如手性和侧链结构)是生命中最基本的分子信息. 目前, 在无分子修饰的前提下, 利用天然氨基酸诱导菁染料的手性组装及其手性聚集体的动力学形成过程仍未见报道.

本文主要考察了 *D*, *L*-苯丙氨酸对菁染料分子PIC 的手性诱导和组装. 实验结果表明, 不同的 *D*, *L*-氨基酸均能有效地诱导非手性菁染料聚集体在 *J*-带

可见光区域产生特征的圆二色性, 该圆二色信号和强度强烈地依赖于氨基酸的绝对构型、浓度、侧链基团及两种构型的相对比例. 进一步的温度实验表明, 依赖于不同的 *D*-或 *L*-氨基酸, 温度能驱动该菁染料聚集体超分子手性的逆转, 最终产生热力学稳定的产物.

2 实验部分

2.1 化学试剂

1,1′-二乙基-2,2′-菁染料碘化物, *D*-, *L*-丙氨酸购于 Sigma-Aldrich 公司. *D*, *L*-苯丙氨酸, *D*, *L*-色氨酸和 *D*, *L*-酪氨酸均购于 Acros Organics 公司, 其余化学试剂均为分析纯. 实验用水为双蒸去离子水.

2.2 实验方法

将不同的氨基酸分别溶解于 4.6 mol/L 氯化钠溶液中配备制得各种氨基酸储备液. 将一定量的菁染料晶体溶于蒸馏水中, 磁力加热搅拌 15 min后使之完全溶解配制成 5.0×10^{-4} mol/L储备液. 3.0×10^{-5} mol/L菁染料的制备是将一定的染料储备液与氨基酸的氯化钠溶液按比例混和后避光静置过夜使之完全作用后用于光谱测量.

UV-1120 紫外分光光度计(上海天美仪器公司)和 J-810 型圆二色谱仪(JASCO 公司)分别用于紫外可见光谱和圆二色光谱的测量. 紫外吸收光谱测量中用 1 cm比色皿. 圆二色光谱测量过程中, 先将样品溶液振荡后注入 5 mm光径的样品杯中再放回样品槽进行测量, 然后沿光轴旋转 90°后再次测量以排除由于聚集体的局部定向表现出的线二色性的影响[30]. 动力学测量是将待测溶液注入到 5 mm 光径的样品杯中, 水浴加热到 80℃后立即放回圆二色谱仪中连续扫描 30 min. 所有的光谱测量均在室温下进行. 溶液冷却至室温的时间一般少于 15 min, 每记录一个谱的时间大约为 1 min.

将三种条件下制备的待测样品分别滴在新鲜的云母片上, 样品在空气中自然干燥后用 Veeco Dimension 3100 原子力显微镜(Digital Instruments, USA)在轻敲式模式下观察聚集体的形貌.

所有的实验均至少重复 3 次.

3 结果与讨论

3.1 氯化钠浓度对菁染料 PIC 聚集体形成的影响

许多菁染料分子在溶液中相对窄的浓度范围内能自发形成聚集体, 但其中某些对溶剂成分和离子强度很敏感. PIC是少数几种在水溶液中能形成聚集体的菁染料分子之一. 一般在浓度比较大的情况下其*J*-聚集体表现出很强的线二色性, 这表明了形成的*J*-聚集体在溶液中有较高的局部定向[31]. 因为线二色性会明显地影响测量的圆二色信号的真实性. 本文选择稀溶液作为研究体系以避免此效应. 但又由于稀溶液不能自发导致染料分子的聚集, 我们采用加入无机盐的方法来降低菁染料分子聚集所需浓度的阈值[32,33]. 在这样的研究体系中, 溶液呈液体状, 且没有表现出明显的黏度效应.

图 1 表明氯化钠浓度对 3.0×10^{-5} mol/L PIC稀溶液中*J*-聚集体形成的影响. 在无氯化钠的条件下, 典型的PIC单体吸收谱表现为 523 和 490 nm的两个吸收峰, 当菁染料PIC稀溶液中逐渐加入氯化钠使其浓度达到 3.26 mol/L时, 573 nm处开始出现窄而强的*J*-聚集体特征吸收峰, 同时伴随着 523 和 490 nm处的两个较宽的吸收峰红移. *J*-带的吸收强度随着氯化钠浓度的增加而增大, 当氯化钠的浓度达到 4.5 mol/L, 吸收值达到最大并出现平台, 继续增加氯化钠浓度, 吸收值增加很小. 这说明较小的氯化钠浓度的加入

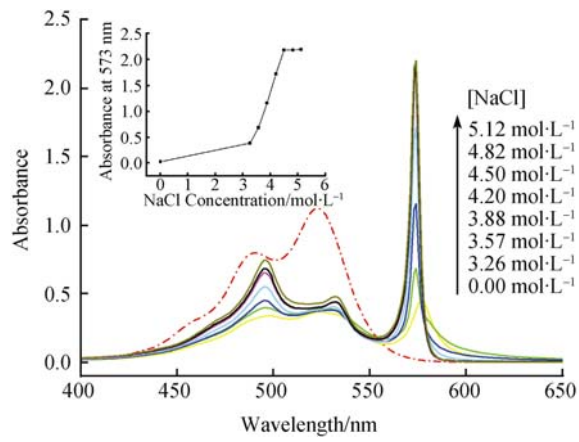

图 1　3.0×10^{-5} mol/L PIC在不同浓度的NaCl溶液中的紫外吸收谱的变化

图中虚线部分表示在无 NaCl 条件下稀 PIC 溶液的吸收谱

对稀溶液的吸收谱没有明显的影响, 但当氯化钠浓度比较大时, 溶液的吸收谱发生明显变化, 表明聚集体的生成. 在下面实验中我们选择 4.6 mol/L 的氯化钠浓度作为较佳浓度诱导菁染料聚集体的形成.

3.2 溶液温度对菁染料 PIC 聚集体形成的影响

温度是影响PIC聚集的另一个十分重要的因素. 图 2 表明 3.0×10^{-5} mol/L PIC在 4.6 mol/L氯化钠溶液中的吸收谱随温度的变化关系. 随着温度的升高, *J*-带吸收强度明显减少, 同时波长较短的两个吸收峰蓝移. 在 70℃时, PIC聚集体 573 nm处的吸收峰几乎完全消失, 这说明聚集体完全解散为单体形式. 将该溶液冷却至室温后, *J*-聚集体又逐渐生成回复到原来的状态. Struganova[21]和Serpone[34]等也分别报道过类似的聚集体温度依赖行为. 这种温度依赖的聚集体与单体分子之间的转变是可逆的. 由此可见, 溶液温度能显著影响菁染料分子聚集体的稳定性. 因而在以下实验中我们选择室温(~20℃)作为聚集体形成的较适温度.

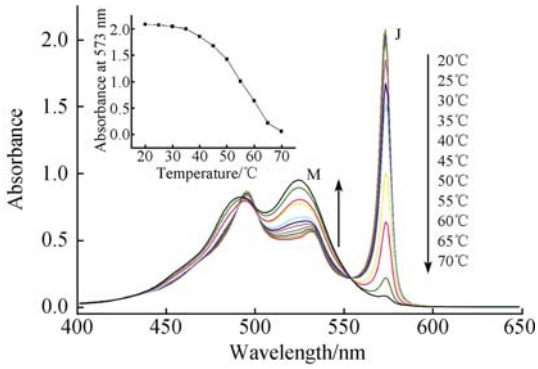

图 2 3.0×10^{-5} mol/L PIC在 4.6 mol/L NaCl溶液中其聚集体紫外吸收谱随温度的变化

3.3 *D*, *L*-苯丙氨酸诱导的菁染料 PIC 聚集体的圆二色谱

根据图 1 和 2, 室温下 3.0×10^{-5} PIC在 4.6 mol/L NaCl溶液中很容易形成稳定的聚集体. 图 3 表明 0.075 mol/L的*D*-和*L*-苯丙氨酸在上述溶液中诱导产生的手性PIC聚集体的圆二色谱及相应的紫外吸收谱. 在不加手性氨基酸时, PIC聚集体不呈现任何的手性信号. 然而在加入一定浓度*D*, *L*-苯丙氨酸后, 在*J*-聚集体相应的可见光吸收区域产生强烈的特征性圆二色镜像. *D*-苯丙氨酸诱导的圆二色信号在波长 569, 531, 497 nm处分别对应为正, 负, 负峰, 而对映异构体*L*-苯丙氨酸则恰好诱导相反的圆二色信号. 在紫外吸收谱上, *D*-, *L*-苯丙氨酸的最大吸收峰均出现在 257 nm处, 相应地在圆二色谱上对应的Cotton效应出现在 252, 257, 264, 223 nm处, 呈现出很好的对应关系.

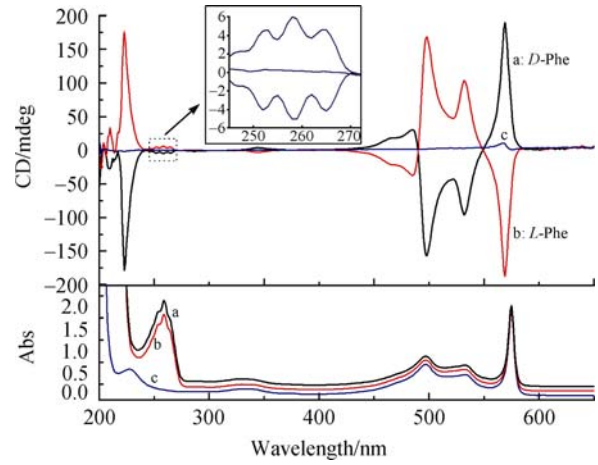

图 3 在无苯丙氨酸及有 *D*-, *L*-苯丙氨酸存在下 PIC 聚集体在 NaCl 溶液中的圆二色谱和相应的紫外吸收谱

[NaCl] = 4.6 mol/L, [PIC] = 3.0×10^{-5} mol/L

这些圆二色谱数据清楚地表明, 依赖于氨基酸构型的两种构象的光活性超分子聚集体被成功地诱导. 在相同的条件下, 利用 *D*-, *L*-酪氨酸作为诱导剂, 我们得到了相似的实验结果. 相同构型的苯丙氨酸和酪氨酸产生不同强度但相同手性方向的圆二色信号.

3.4 *D*-, *L*-苯丙氨酸浓度对诱导的手性 PIC 聚集体圆二色强度的影响

我们研究了苯丙氨酸在 0.006~0.06 mol/L 的浓度范围内对 PIC 聚集体产生的诱导圆二色性强度的影响. 图 4 实验结果表明随着 *D*-, *L*-苯丙氨酸浓度的增大, 诱导的 PIC 聚集体圆二色强度也随之增大, 当苯丙氨酸的浓度从 0.015~0.06 mol/L 时, 圆二色强度增加放缓. 然而在典型的“将军与士兵”条件下, 当 *D*-, *L*-苯丙氨酸的浓度少于 0.5 mmol/L 时, PIC 聚集体不

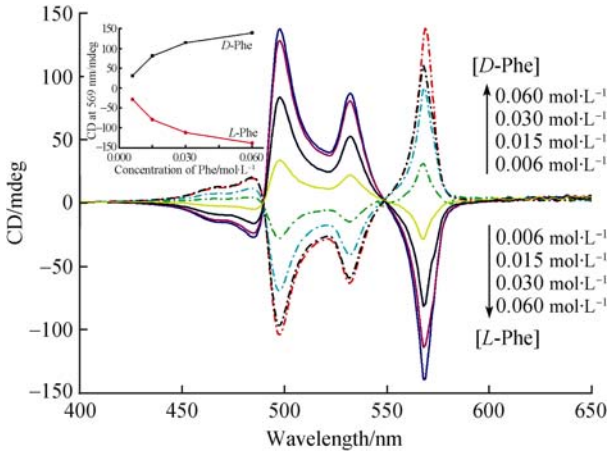

图 4　在不同浓度的 *D*-, *L*-苯丙氨酸存在下, PIC 聚集体在 NaCl 溶液中的圆二色谱的变化

[NaCl] = 4.6 mol/L, [PIC] = 3.0×10^{-5} mol/L

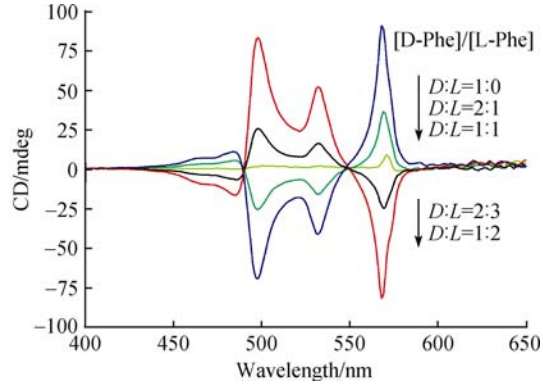

图 5　*D*-苯丙氨酸诱导的手性 PIC 聚集体的圆二色谱随不同比例的 *L*-苯丙氨酸加入的变化

[NaCl] = 4.6 mol/L, [PIC] = 3.0×10^{-5} mol/L

能表现出明显的圆二色信号. 同时我们发现, 在苯丙氨酸浓度增大的过程中, *J*-聚集体在紫外吸收谱显示的吸收强度几乎不变(数据未呈现).

上述结果表明, PIC 聚集体的手性是由手性氨基酸产生的不对称微环境控制的, 随着手性氨基酸的不断加入, 诱导的圆二色强度增加不是由于更多的手性聚集体的生成, 而是由于*J*-聚集体不对称度的增加. 利用色氨酸、酪氨酸或丙氨酸作诱导剂我们也同样得到了类似的诱导圆二色强度与浓度的关系.

3.5　溶液中不同的 *D*-与 *L*-型苯丙氨酸比例对 PIC 聚集体圆二色信号的影响

为了研究是否诱导的 PIC 聚集体的手性在本质上是动态变化的, 我们将 *L*-苯丙氨酸逐步加入到一定量的 *D*-苯丙氨酸诱导的 *J*-聚集体溶液中来跟踪其构象的变化. 图 5 实验结果表明随着 *L*-苯丙氨酸的加入, *D*-苯丙氨酸诱导的 *J*-聚集体在 569 nm 处正的圆二色信号强度逐渐减弱, 当溶液中 *D*-和 *L*-苯丙氨酸的比例达到 2∶1 时, 圆二色信号强度降至大约原来的 1∶3. 进一步增大 *L*-苯丙氨酸的比例使溶液中两种构型的苯丙氨酸比例达到1∶1时(即形成外消旋苯丙氨酸混合物), *J*-聚集体表现出微弱的诱导手性. 当溶液中 *L*-苯丙氨酸的相对比例大于 *D*-苯丙氨酸时, 聚集体的诱导的圆二色信号则完全逆转, 在圆二色谱 569 nm 处表现为负的 Cotton 效应信号, 最初形成的 *J*-聚集体构象完全反转.

这些结果清楚地表明了诱导的*J*-聚集体的构型受“大多数规则”效应调控[35], 即数量上占多数的诱导剂的对映异构体控制着手性感应的方向. 其诱导的超分子手性在本质上是动态可逆的. 利用其他芳香族氨基酸(色氨酸、酪氨酸)或脂肪族氨基酸(丙氨酸)作诱导剂我们也同样观察到类似的现象.

3.6　*D*, *L*-色氨酸和丙氨酸诱导的菁染料 PIC 聚集体的圆二色谱

为了研究氨基酸侧链基团的结构因素对超分子手性诱导的影响, 芳香族*D*, *L*-色氨酸和脂肪族*D*, *L*-丙氨酸也同时用来检测对PIC聚集体的手性诱导效应. 图 6(a)和 6(b)分别表示在 0.025 mol/L *D*, *L*-色氨酸和 0.1 mol/L *D*, *L*-丙氨酸存在的条件下诱导的手性PIC聚集体的圆二色光谱图. 出乎意料地发现色氨酸表现出与苯丙氨酸和酪氨酸相反的诱导效应, *D*-色氨酸诱导的手性PIC聚集体在波长 569, 531 和 497 nm处分别显示出负, 正和正的Cotton效应, 而*L*-色氨酸对映异构体恰好诱导相反的圆二色信号. 进一步我们发现三种芳香族氨基酸中色氨酸的诱导效应最大. 这种差异现象可以简单地归咎为芳香氨基酸侧链基团的结构不同造成的. 然而当用*D*, *L*-手性脂肪族丙氨酸作诱导剂时, PIC聚集体发色团在π-π^* 跃迁区域呈现出明显的激子耦合信号, 但这种激子裂分信号并不稳定, 在一天后逐渐消失. 在酒石酸存在的情况下,

Maurus[36]和Daltrozzo[32]等也曾分别在室温和液氮温度下观察到这种现象. 这种激子耦合现象我们认为可能来源于*J*-聚集体中PIC分子的发色团在空间上紧密靠近且处于一个刚性的手性环境中, 其电子跃迁偶极矩产生相互作用使得激发态能级发生分裂.

我们知道, 菁染料分子本身是无手性的, 在无外加手性模板或诱导剂的情况下, 其自身稀溶液在一定离子强度下形成的 *J*-聚集体在圆二色谱上不表现出信号. 然而, 当分别加入不同 *D*-, *L*-手性氨基酸, 如苯丙氨酸、色氨酸、酪氨酸或丙氨酸时, 菁染料分子在氯化钠水溶液中形成的 *J*-聚集体在相应紫外可见区表现出强烈的特征性圆二色性, 而相同条件下线二色的贡献几乎可以忽略, 这表明了光学活性*J*-聚集体的成功形成. 圆二色信号的方向和形状取决于氨基酸的种类及其构型, 并与氨基酸的侧链基团结构密切相关. 同时以上圆二色谱也表明通过分子间非共价键的相互作用, 生物小分子氨基酸的手性信息能被成功地转移和放大.

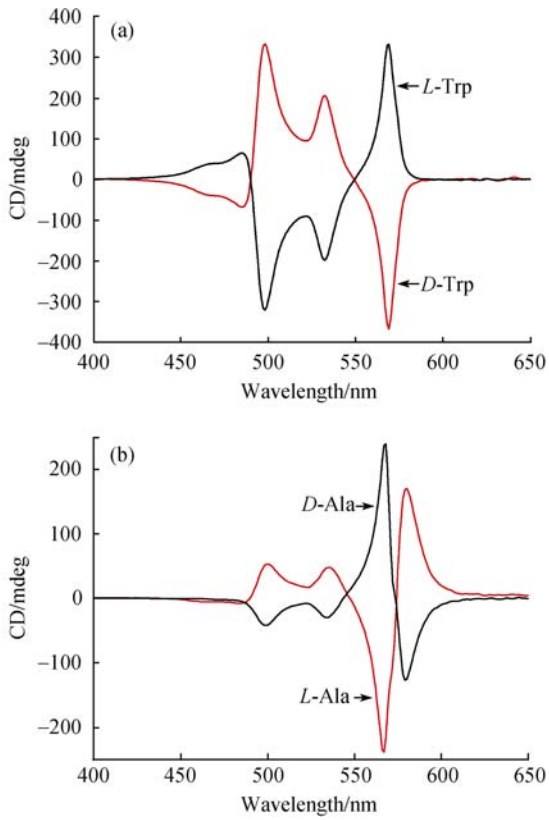

图 6　NaCl 溶液中 *D*-, *L*-色氨酸(a)和丙氨酸(b)诱导的手性 PIC 聚集体的圆二色谱

[NaCl] = 4.6 mol/L, [PIC] = 3.0×10^{-5} mol/L

3.7　超分子手性形成的可能机制

在氯化钠中性溶液中, 苯丙氨酸、酪氨酸、色氨酸和丙氨酸等氨基酸均以阴离子形式存在. 超分子手性诱导的机制建立在阴离子手性氨基酸结合到阳离子菁染料 PIC 分子上进而组装形成左手或右手螺旋的 *J*-聚集体结构(如示意图 7). 螺旋结构的形成可能来源于静电作用、氢键作用、π-π 堆积和疏水作用等不同的非共价相互作用之间的协同效应. 氨基酸手性中心连接的侧链基团的空间体积可能在超分子手性诱导过程中起决定性作用, 它控制着*J*-聚集体的螺旋度以及相互作用的电子跃迁的立体定向, 使得整个聚集体在组装过程中选择最小的立体位阻构象, 生成能量最低的热力学上稳定的产物.

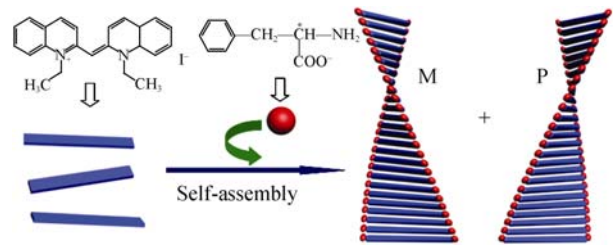

图 7　氨基酸诱导的 PIC 自组装形成手性超分子结构示意图

苯丙氨酸和酪氨酸的侧链基团仅在苯环上相差一个羟基, 其结构和体积大小都比较相似, 所以得到相同方向的手性信号是可以预见的. 然而色氨酸具有体积较大的吲哚基, 原子空间排列的立体效应决定了它诱导的与其他芳香氨基酸正好相反的圆二色性. 由于脂肪族的丙氨酸缺少芳香苯环, 氨基酸与 PIC 分子间的 π-π 堆积作用不再存在, 同时疏水作用也减弱, 在这种情形下, 氨基酸带负电的羧基可能在诱导过程中起关键性作用, 这些因素将可能导致丙氨酸诱导出不稳定的激子耦合裂分圆二色信号.

3.8　在 *D*-, *L*-苯丙氨酸和色氨酸存在下溶液温度对手性 PIC 聚集体形成的影响

为进一步理解聚集体手性来源于分子间PIC和氨基酸分子的非共价相互作用(静电作用, π-π堆积或氢

键作用), 我们研究了温度对聚集体手性的影响. 当诱导体系的温度升高后, 由于手性聚集体完全解散为非手性的单体, 因而检测不出PIC聚集体任何的圆二色信号, 这与聚集体温度依赖的吸收谱(图 2)关系对应. 当溶液逐渐冷却至室温过程中, *J*-聚集体逐渐重新生成, 在圆二色谱上表现的诱导圆二色强度朝同一方向逐渐增大并慢慢达到饱和. 加热后的溶液中重组装的聚集体表现出的圆二色强度较先前减弱, 但在圆二色谱上峰位置不发生改变. 一般来说, 温度依赖的超分子手性组装具有动态可逆性[6,37,38]. 例如, Nagai等人[38]报道过手性酸诱导的螺旋聚苯乙炔大分子的圆二色谱和紫外吸收谱随温度的变化是完全可逆的.

非常有趣的是, 不同于以前的报道, 我们的研究表明, 在某些氨基酸的存在下温度驱动的圆二信号的改变并不是可逆的. 除了*D*-苯丙氨酸诱导的重新组装后的手性聚集体表现出与未加热前一致的圆二色信号(图 8(a)). *L*-苯丙氨酸、*D*-和*L*-色氨酸在溶液冷却过程中表现出与未加热前完全相反的诱导效应(见图 8(a)(b)). 再进一步加热和冷却溶液后我们发现聚集体的手性方向不再发生变化. 这表明生成了热力学稳定性的超分子组装体. Purrello等[10]曾经报道过水溶液中苯丙氨酸聚集体(~60 nm)随着温度的升高, 聚集体尺寸慢慢减少. 我们认为, 温度可能影响了溶液中芳香氨基酸簇的大小, 进而影响了芳香氨基酸分子与菁染料分子间的非共价相互作用的优势位点, 这有可能导致在温度升高后, *J*-聚集体在形成过程中优先选择位阻最小、能量较低的手性构型.

3.9 *D*-, *L*-苯丙氨酸诱导菁染料 PIC 聚集体的原子力显微镜观察

为了进一步证明手性氨基酸诱导的不对称聚集体, 原子力显微镜直观地表征了 *D*-, *L*-苯丙氨酸诱导的菁染料 PIC 聚集体的形貌结构. 从图 9 可以清楚地

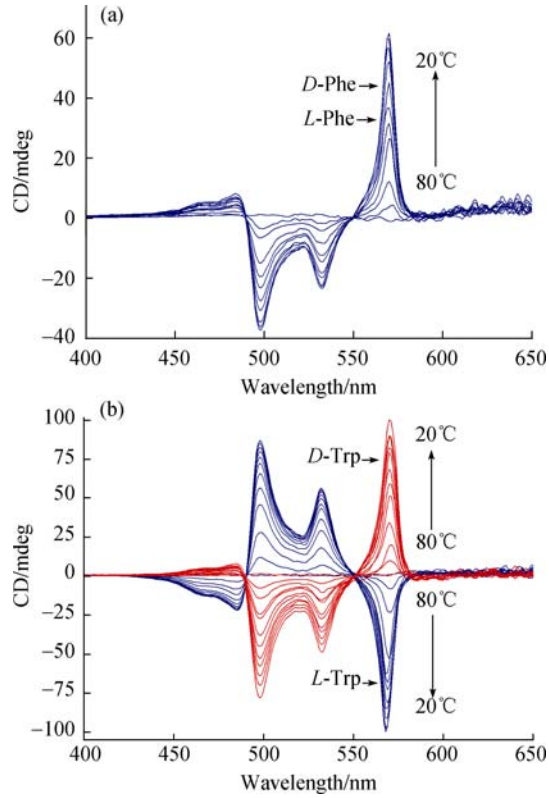

图 8　*D*-, *L*-苯丙氨酸和色氨酸存在下, 在 NaCl 溶液中形成的手性 PIC 聚集体的圆二色谱随温度的变化

[NaCl] = 4.6 mol/L, [PIC] = 3.0×10^{-5} mol/L

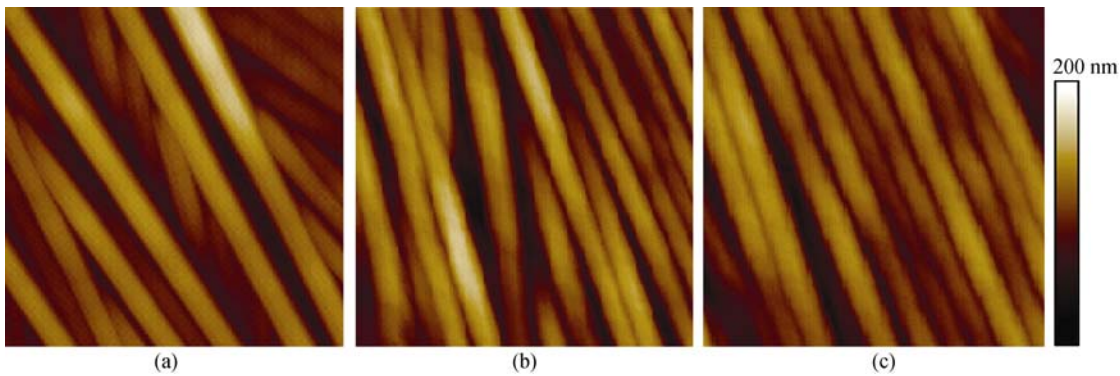

图 9　*D*-苯丙氨酸(a)、*L*-苯丙氨酸(b)诱导的手性 PIC 聚集体及无氨基酸(c)情况下自组装的非手性 PIC 聚集体的 AFM 图像

看出*J*-聚集体由相互交联的纳米纤维束组成. 虽然AFM照片没有直观显示*J*-聚集体是螺旋状的纳米结构, 但我们仍可以观察到聚集体纤维的宏观螺旋排列. 这些结果可以推测诱导的圆二色信号可能来源于聚集体分子的宏观不对称结构. 理论科学家预测, 介观的手性与规则的手性结构(如螺旋等)可能没有必然联系, 但可能来源于内在的不对称性[39,40].

4 结论

综上所述, 在氯化钠溶液中手性氨基酸能选择性成功诱导非手性的菁染料分子组装成超分子手性聚集体. 通过分子间非共价二级相互作用, 可能来源于 π-π 堆积作用、氢键作用、疏水作用和静电相互作用等协同效应, 产生了手性 PIC 聚集体并在 *J*-聚集体发色团区域表现出特征的诱导圆二色信号. 我们发现诱导的 Cotton 效应信号依赖于氨基酸的类型和绝对构型, 并且其强度随氨基酸浓度的增加而增大. 圆二色谱随温度的变化关系表明, 常温下动力学控制的快速形成的手性聚集体可能在温度影响下立即转变成了相反构象的热力学稳定的超分子组装体. 这些结果表明, 利用手性生物小分子作为诱导剂构建手性菁染料纳米聚集体是一种非常有效的方法, 生物分子的信息在共组装过程中放大和转移给功能有机分子聚集体. 这种利用手性小分子在特定条件下来精确调控手性聚集体的状态和结构而制备出的性能优良的手性功能材料可能在不对称合成和不对称催化中有着潜在的应用前景.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(批准号: 20571085, 20604033, 20877099)、北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室开放基金(批准号: 20080208)、中国科学院研究生院人才引进基金(2007-2009 年)、国家自然科学基金(批准号: BK2007047)和江苏省有机化学重点实验室基金资助, 特此一并致谢.

参考文献

1 Yashima E, Maeda k, Okamoto Y. Memory of macromolecular bellclty assisted by interaction with achiral small molecules. Nature, 1999, 399(6735): 449—451[DOI]

2 Van Bommel K J C, Friggeri A, Shinkai S. Organic templates for the generation of inorganic materials. Angew Chem Int Ed, 2003, 42(9): 980—999[DOI]

3 Keizer H M, Sijbesma R P. Hierarchical self-assembly of columnar aggregates. Chem Soc Rev, 2005, 34(3): 226—234[DOI]

4 Maeda K, Yashima E. Dynamic helical structures: Detection and amplification of chirality. Top Curr Chem, 2006, 265: 47—88[DOI]

5 Hannah K C, Armitage B A. DNA-templated assembly of helical cyanine dye aggregates: A supramolecular chain polymerization. Acc Chem Res, 2004, 37(11): 845—853[DOI]

6 Morikawa M, Yoshihara M, Endo T, Kimizuka N. ATP as building blocks for the self-assembly of excitonic nanowires. J Am Chem Soc, 2005, 127(5): 1358—1359[DOI]

7 Kim O-K, Je J, Jernigan G, Buckley L, Whitten D. Super-helix formation induced by cyanine *J*-aggregates onto random-coil carboxymethyl amylose as template. J Am Chem Soc, 2006, 128(2): 510—516[DOI]

8 Zhang Y, Xiang J, Tang Y, Xu G, Yan W. Chiral transformation of achiral *J*-aggregates of a cyanine dye templated by human serum albumin. ChemPhysChem, 2007, 8(2): 224—226[DOI]

9 Pasternack R F, Giannetto A. Self-assembly of porphyrins on nucleic acids and polypeptides. J Am Chem Soc, 1991, 113(20): 7799—7800[DOI]

10 Lauceri R, Raudino A, Scolaro L M, Micali N, Purrello R. From achiral porphyrins to template-imprinted chiral aggregates and further: Self-replication of chiral memory from scratch. J Am Chem Soc, 2002, 124(6): 894—895[DOI]

11 Chen P, Ma X, Liu M. Chirality amplification of porphyrin assemblies exclusively constructed from achiral porphyrin derivatives. ChemPhysChem, 2006, 7(11): 2419—2423[DOI]

12 Onouchi H, Miyagawa T, Morino K, Yashima E. Assisted formation of chiral porphyrin homoaggregates by an induced helical poly(phenylacetylene) template and their chiral memory. Angew Chem Int Ed, 2006, 45(20): 2381—2384[DOI]

13 De Rossi U, Dahne S, Meskers S-C J, Dekkers H-P J M. Spontaneous formation of chirality in *J*-aggregates showing Davydov splittling. Angew Chem Int Ed, 1996, 35(7): 760—763

14 Ribo J M, Crusats J, Sagues F, Claret J, Rubires R. Chiral sign induction by vortices during the formation of mesophases in stirred solutions. Science, 2001, 292(5524): 2063—2066[DOI]

15 Jelley E E. Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state. Nature, 1936, 138: 1009—1010[DOI]

16 Higgins D, Barbara P. Excitonic transitions in *J*-aggregates probed by near-field scanning optical microscopy. J Phys Chem, 1995, 99(1): 3—7[DOI]

17 Berlepsch H V, Bottcher C, Dahne L. Structure of *J*-aggregates of pseudoisocyanine dye in aqueous solution. J Phys Chem B, 2000, 104(37): 8792—8799[DOI]

18 Berlepsch H V, Bottcher C. Network superstructure of pseudoisocyanine *J*-aggregates in aqueous sodium chloride solution revealed by cryo-transmission electron microscopy. J Phys Chem B, 2002, 106(12): 3146[DOI]

19 Yao H, Sugiyama S, Kawabata R, Ikeda H, Matsuoka O, Yamamoto S, Kitamura N. Spectroscopic and AFM atudies on the structures of pseudoisocyanine *J*-aggregates at a mica/water interface. J Phys Chem B, 1999, 103(21): 4452—4456[DOI]

20 Struganova I. Dynamics of formation of 1,1'-Diethyl-2,2'-cyanine iodide *J*-aggregates in solution. J Phys Chem A, 2000, 104(43): 9670—9674[DOI]

21 Struganova I A, Hazell M, Gaitor J, McNally-Carr D, Zivanovic S. Influence of inorganic salts and bases on the *J*-band in the absorption spectra of water solutions of 1,1'-Diethyl-2,2'-cyanine iodide. J Phys Chem A, 2003, 107(15): 2650—2656[DOI]

22 Renge I, Wild U P. Solvent, temperature, and excitonic effects in the optical spectra of pseudoisocyanine monomer and *J*-aggregates. J phys Chem A, 1997, 101(43): 7977—7988[DOI]

23 Stryer L, Blout E R. Optical Rotatory Dispersion of dyes bound to macromolecules. Cationic dyes: Polyglutamic acid complexes. J Am Chem Soc, 1961, 83(6): 1411—1418[DOI]

24 Mason S F. Helical polymerisation of pseudoisocyanine. Proc Chem Soc, 1964, 119

25 Ringler P, Schulz G E. Self-assembly of proteins into designed networks. Science, 2003, 302 (5642): 106—109[DOI]

26 Slavnova T D, Gorner H, Chibisov A K. *J*-aggregation of anionic ethyl meso-thiacarbocyanine dyes induced by binding to proteins. J Phys Chem B, 2007, 111(33): 10023—10031[DOI]

27 Wang M, Silva G L, Armitage B A. DNA-templated formation of a helical cyanine dye *J*-aggregate. J Am Chem Soc, 2000, 122(41): 9977—9986[DOI]

28 Garoff R A, Litzinger E A, Connor R E, Fishman I, B. Armitage A. Helical aggregation of cyanine dyes on DNA templates: Effect of dye structure on formation of homo- and heteroaggregates. Langmuir, 2002, 18(16): 6330—6337[DOI]

29 Shiraki T, Morikawa M, Kimizuka N. Amplification of molecular information through self-assembly: Nanofibers formed from amino acids and cyanine dyes by extended molecular pairing. Angew Chem Int Ed, 2008, 47(1): 106—108[DOI]

30 Spitz C, Dahne S, Ouart A, Abraham H-W. Proof of chirality of *J*-aggregates spontaneously and enantioselectively generated from achiral Dyes. J Phys Chem B, 2000, 104(36): 8664—8669[DOI]

31 Norden B. Linear and circular dichroism of polymeric pseudoisocyanine. J Phys Chem, 1977, 81(2): 151—159[DOI]

32 Daltrazzo E, Scheibe G, Gschwind K, Haimerl F. On the structure of the *J*-aggregates of pseudoisocyanine. Photogr Sci Eng, 1974, 18(4): 441—450

33 Gagel R, Gadonas R, Laubereau A. Evidence for biexcitons and dynamic Stark effect in *J*-aggregates from femtosecond spectroscopy. Chem Phys Lett, 1994, 217(3): 228—233[DOI]

34 Khairutdinov R F, Serpone N. Photophysics of cyanine dyes: Subnanosecond relaxation dynamics in monomers, dimers, and *H*-and *J*-aggregates in solution. J Phys Chem B, 1997, 101(14): 2602—2610[DOI]

35 Van Gestel J, Palmans A R A, Titulaer B, Vekemans J A J M, Meijer E W J. "Majority-rules" operative in chiral columnar stacks of C3-symmetrical molecules. J Am Chem Soc, 2005, 127(15): 5490—5494[DOI]

36 Maurus J K, Bird G R. Circular dichroism of sensitizing dye aggregates. J Phys Chem, 1972, 76(21): 2982—2986[DOI]

37 Borovkov V V, Lintuluoto J M, Fujiki M, Inoue Y. Temperature effect on supramolecular chirality induction in bis(zinc porphyrin). J Am Chem Soc, 2000, 122(18): 4403—4407[DOI]

38 Nagai K, Maeda K, Takeyama Y, Sato T, Yashima E, Temperature-induced chiroptical changes in a helical poly(phenylacetylene) bearing *N,N*-Diisopropyl aminomethyl groups with chiral acids in water. Chem Asian J, 2007, 2(15): 1314—1321

39 Katzenelson O, Zabrodsky Hel-Or H, Avnir D. Chirality of large random supramolecular structures. Chem Eur J, 1996, 2(2): 174—182[DOI]

40 Katzenelson O, Avnir D. Quantitative chirality/Enantioselectivity relations in large random supramolecular structures. Chem Eur J, 2000, 6(8): 1346—1354[DOI]

Chiral assembly of achiral pseudoisocyanine with *D*- and *L*-phenylalanine

ZENG LiXi[1], HE YuJian[1,2†], DAI ZhiFeng[1], WANG Jian[1], WANG CaiQi[1] & YANG YongGang[3]

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
2. State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, Peking University, Beijing 100191, China;
3. Key Laboratory of Organic Synthesis of Jiangsu Province, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow (Suzhou) University, Suzhou 215123, China

Abstract: Supramolecular chirality and molecular self-assembly are important and interesting phenomenon in living and non-living systems. In this paper, supramolecular chirality of achiral pseudoisocyanine (PIC) *J*-aggregates was successfully induced by *D*-, *L*-phenylalanine (Phe) and other amino acids in NaCl solution. The chiral *J*-aggregates show a characteristic, induced circular dichroism (ICD) in visible region of *J*-band chromophore which depends on the absolute configuration, concentration and side groups of α-amino acids, as well as temperature. The atomic force microscopy images indicated that the *J*-aggregates exist in large bundles of entangled nanofibers, the observed ICD might result from the macroscopic helical arrangement of the assemblies.

Keywords: supramolecular chirality, self-assembly, amino acid, *J*-aggregates induced circular dichroism