柱芳烃的合成与应用

张华承 刘召娜 辛飞飞 郝爱友*

(山东大学化学与化工学院 济南 250100)

摘要 综述了近四年来新型超分子主体化合物柱芳烃的合成、发展和应用。其中,柱芳烃及其衍生物的合成主要有两种有机化学合成策略,即“先成环后修饰”和“先修饰后成环”。由于这类新型主体化合物具有非常特殊的空间结构和理化性质,目前,它主要应用在主客体包含与分子识别、自组装体系的构筑和智能材料等领域。

关键词 超分子化学; 主体; 柱芳烃; 合成; 应用

Synthesis and Application of Pillar[n]arene

Zhang, Huacheng Liu, Zhaona Xin, Feifei Hao, Aaiyou*

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract The synthesis, development and application of the new supramolecular host—pillar[n]arene in recent four years are reviewed. Two main synthetic strategies were employed in the synthesis of pillar[n]arene and its derivatives: “firstly cyclization then modification” and “firstly modification then cyclization”. Owing to its special conformational structures and physical and chemical properties, pillar[n]arene has been mainly applied to the fields such as host-guest complex and molecular recognition, construction of assembly and smart materials.

Keywords supramolecular chemistry; host; pillar[n]arene; synthesis; application

1987 年, 诺贝尔化学奖对 Pederson^[1], Cram^[2]和 Lehn^[3]的表彰使得超分子化学^[4]蜚声世界, 由原来居于“象牙塔”一隅的科学研究, 逐步走向了普通的公众世界。与其直接相关的自组装科学^[5]和纳米科学^[6]等也一再成为各国政府和媒体关注的中心。而作为超分子化学的一个重要领域——主客体化学, 也越来越受到科学界和工业界的重视^[4]。近年来, 超分子化学家们一直致力于研究和开发新的主体化合物, 以满足主客体化学研究、发展和应用的需要。作为传统的主体化合物, 如冠醚、环糊精、杯芳烃和葫芦脲等^[4]已经在分子识别等领域得到初步应用。其中, 由间位桥联苯酚结构形成的杯芳烃类化合物^[4], 甚至可以用来识别放射性重金属元素^[7]。但是, 因为具有“杯”状或者“篮”状结构以及种类繁多的结构异构体, 使得杯芳烃的母体结构在修饰功能化官能团之前很难与客体分子形成稳定的主客体包含物, 在一定程度上限制了其在主客体识别化学中的应用^[4]。

2008 年, Ogoshi 和 Nakamoto 等^[8]报道了一种通过对位桥联苯酚形成的、结构对称的“柱”型大环超分子

主体化合物——柱芳烃(图1)。目前, 已经合成和研究的柱芳烃化合物主要是五元和六元结构。其中, 五元柱芳烃化合物的空腔尺寸类似于 α -环糊精(0.5 nm)^[8]。由于具有独特的化学和空间结构, 柱芳烃类化合物综合了多

图1 柱芳烃的结构

Figure 1 The structure of pillar[n]arene

* E-mail: haoay@sdu.edu.cn

Received July 14, 2011; revised August 26, 2011; accepted October 28, 2011.

Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province (No. ZR2009BL012).

山东省自然科学基金(No. ZR2009BL012)资助项目。

种已有主体化合物的特色和优势^[8]。例如,其化学组成类似于杯芳烃^[4],但是由于具有了高度对称的空间结构,它可以不经过复杂修饰就能识别特定结构的客体分子;它对客体分子的识别能力类似于葫芦脲^[4],且制备方便、提纯简便;桥联苯环结构两侧含有羟基等易修饰位点,使其化学修饰方法类似于环糊精^[4]。此外,由于具有特殊的溶解性质^[8],柱芳烃在有机溶剂中可以有效地进行主客体识别,是对诸如环糊精和葫芦脲等已有主体分子识别领域研究的有益补充。在系统查阅和总结相关文献的基础上,本文第一次对柱芳烃领域四年来的发展(图2,其中,2011年的文献数目为截至2011年7月)、相关化合物的合成与应用做了全面的介绍,以方便广大科研工作者在相关领域进行更加深入的开发和应用。

图2 近四年来柱芳烃领域的文献报道情况

Figure 2 Quantities of papers about pillar[n]arene in recent four years

1 柱芳烃的合成与修饰

与传统的大环化合物类似,对柱芳烃的母体结构进行功能化修饰,可以获得多样的新型主体衍生物,以期它能具有更广泛的应用领域和更高的实用价值。但是,所不同的是,由于柱芳烃自身空间结构和构象的特点,其修饰本身还担负着另外一种功能,即“阻止”母体结构中芳烃亚结构单元的“旋转”,以期分离提纯出对映异构体。

柱芳烃的合成与修饰方法灵活多样,在合成路径上主要有两种:一种是首先合成环状柱芳烃母体,然后通过有机合成方法对已有柱芳烃的母体进行修饰(“先成环后修饰”);另一种是首先对合成前体(即单体,芳烃底物)进行修饰,然后采用修饰好的前体,进一步合成所需的目标环状柱芳烃化合物(“先修饰后成环”)。其中,后一种路径中,还有两种不同的合成策略:一种是使用单一的前体合成环状目标产物;另一种是使用混合前体合成环状目标产物。下文将根据以上分类,分别阐述和讨论。

1.1 先成环后修饰

2008年, Ogoshi 等^[8]报道的第一个柱芳烃类化合物 **1** 就是通过先成环的合成策略制备的,即以路易斯酸(Lewis acid)为催化剂,使 1,4-二甲氧基苯(1,4-dimethoxybenzene, DMB)与多聚甲醛发生缩合反应得到(Scheme 1)。经X射线晶体学(X-ray crystallography)分析发现^[8],所得到的目标化合物 **1** 是环型对称结构, 1,4-二甲氧基苯亚结构的 2 位和 5 位通过亚甲基桥联。从顶部俯视,该晶体结构为正五边形;从侧面观察,其为对称的柱型结构(图1)。化合物 **1** 微溶于氯仿、丙酮、乙腈、四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)。

在合成中, Ogoshi 等^[8]发现,如果改用其他的路易斯酸,如硫酸、氯化铝(III)、氯化铁(III)、氯化钛或者氯化硒(IV)为催化剂,那么不但会得到目标产物 **1**, 同时还会得到大量的聚合物 **2**。而只有当采用三氟化硼乙醚[$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$]为催化剂时,可以选择性地得到目标产物 **1**, 凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)检测产物单一,通过乙腈可以结晶分离出纯品,且产率最高可以达到 22.0%。

之后,经过醚解,可以得到对苯二酚 2 位和 5 位桥联的化合物 **3**, 产率 30% (Scheme 1)。醚键的消失有助于改善柱芳烃的溶解性能,化合物 **3** 在甲醇、丙酮、乙腈、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺等中都具有很好的溶解性。2009年, Ogoshi 等^[9]又对柱芳烃 **3** 进行了酯化修饰,得到三氟甲烷磺酸修饰的中间体 **4**。然后,使该中间体与苯乙炔经过钯催化的 Sonogashira 偶联反应制备了 π

Scheme 1

共轭的荧光柱芳烃衍生物 **5** (Scheme 2).

Scheme 2

2009年, Cao等^[10]开发了一种新的高效合成柱芳烃的反应, 即采用化合物 **6** 为前体, 催化量的对甲苯磺酸为催化剂, 在回流的二氯甲烷溶液中完成合成反应. 例如, 若以 2,5-双(苄氧甲基)-1,4-二乙氧基苯(**6**, $R' = \text{Me}$)为底物, 室温条件下, 经过 3~4 h 反应可以 92% 的产率得到化合物 **7** (Eq. 1)^[10]. 同时, 值得一提的是, 反应中除了可以高产率地得到五元环柱芳烃主产物外, 还第一次分离提纯到六元环柱芳烃化合物 **9** 和 **10**, 产率分别是 8% 和 11% (Eq. 1)^[10].

2010年, Ogoshi等^[11]以化合物 **3** 为起始原料, 通过醚化反应、水解反应和中和反应, 最终得到了具有水溶性的化合物 **13** (Scheme 3). 2011年, Hu等^[12]以酯化物 **11** 为起始原料, 合成了另一种水溶性的化合物 **17** (Scheme 4). 化合物 **11** 先后经过四氢铝锂还原反应、溴代反应、迭氮化反应和钯的催化加氢反应, 最终以 45% 的总产率得到目标产物.

2011年, Strutt等^[13]研发了一种在单一位点、功能化修饰柱芳烃的合成策略, 并得到了具有荧光特性的化合物 **21** (Scheme 5). 反应过程是这样的: 在三氟化硼乙醚催化下, 首先使用化合物 **18** 与 5 equiv. 的 1,4-二甲氧基苯及多聚甲醛发生缩合反应, 得到溴代物 **19**, 并进一步得到迭氮化合物 **20**. 然后, 以抗坏血酸钠-五水硫酸铜为催化剂, 通过 Huisgen 型点击(click)化学反应^[14]引入荧光功能基团, 得到目标产物 **21**. 由于, Huisgen 型点击化学反应高效专一、底物适用性广, 常被用到功能化修饰大环化合物的反应中^[14]. 因此该反应为功能化单修饰柱芳烃提供了一种有效方法, 而化合物 **19** 也是一种理想的功能化前体. 同年, Ogoshi等^[15]通过醚化反应,

Scheme 3

将环己烷亚结构引入到柱芳烃中, 得到了化合物 **22** 和 **23** (Scheme 6), 并第一次通过高效液相色谱(HPLC)分离到了柱芳烃衍生物的对映异构体.

1.2 先修饰后成环

1.2.1 单一前体起始

2010年, Ogoshi等^[16]以 1-乙氧基-2-甲氧基苯(**24**)为起始原料, 在三氟化硼乙醚催化下, 与多聚甲醛反应, 最终得到了化合物 **25**, 产率 36.6% (Eq. 2). 尽管与化合物 **2** 结构上类似, 但是化合物 **25** 的溶解性非常好, 在丙酮、甲苯、氯仿、二甲基亚砷和四氢呋喃中都有很高的溶解度; 但是其结晶性, 比化合物 **2** 要低, 这主要是由化合物 **25** 结构上的不对称性造成的.

实际上, 苯酚单体的两个酚羟基被不同官能团修饰, 尽管底物单一, 但是所得到的柱芳烃环状分子的异构体种类会变多. 异构体种类的增加, 有助于选择性地合成和筛选具有特殊理化性质、空间构象和包合能力的主体分子. 例如, 2010年, Kou等^[17]以对甲苯磺酸为催化剂, 以化合物 **26** 为前体, 合成了具有区域异构体的化合

Scheme 4

Scheme 5

Scheme 6

物 **27**, 总产率为 79.7%, 各异构体的比例为 1 : 5 : 5 : 5 (**27a** : **27b** : **27c** : **27d**, Scheme 7). 此外, Zhang 等^[18]利用单一前体 1-丁氧基 4-甲氧基苯与多聚甲醛在三氟化硼乙醚催化下反应, 也可以得到化合物 **27**, 总产率为 55%, 所得各异构体的比例变化为 4.6 : 5 : 6.6 : 1 (**27a** : **27b** : **27c** : **27d**).

如果苯酚单体的两个酚羟基被相同官能团修饰, 那么产物的种类相对不会太复杂. 例如, 采用单一前体苯

酚衍生物 **28**~**33** 与多聚甲醛和三氟化硼乙醚反应, 可以分别得到新的、不同链长烷基全取代修饰的柱芳烃衍生物 **34**~**39**^[19], 产率在 6%~30% (Eq. 3). Han 等^[20]以 1,4-二异丁氧基苯与多聚甲醛反应, 采用氢溴酸和乙酸为催化剂, 得到了五元和六元柱芳烃衍生物 **43** 和 **44**, 产率分别为 73% 和 4.6% (Scheme 8).

1.2.2 混合前体起始

每一种苯酚单体的两个酚羟基都被相同官能团修饰, 但是, 如果按照一定的比例将这些不同的单体混合使用, 可以得到具有不同结构的柱芳烃环状分子. 以混合前体为起始原料, 控制性地合成具有不同结构的柱芳烃衍生物的最直接和有效的方法. 例如, 2010 年, Zhang 等^[21]在三氟化硼乙醚催化下, 以 1,4-二甲氧基苯和化合

Scheme 7

Scheme 8

Scheme 9

物 **30** 为起始原料与多聚甲醛反应, 通过控制两种芳烃起始原料的比例, 合成出具有不同结构的柱芳烃衍生物 **1**, **36**, **45** 和 **46** (Scheme 9). 随后, Zhang 等^[22]利用类似的条件, 控制 1,4-二甲氧基苯和 1-辛氧基-4-甲氧基苯的比例为 4 : 1, 合成了化合物 **50**, 产率 9% (Eq. 4).

2 柱芳烃的应用

作为一种新兴的超分子主体化合物, 目前, 柱芳烃的应用主要体现在三个领域: (1)主客体包合与分子识别; (2)自组装体系; (3)智能材料.

2.1 主客体包含与分子识别

主客体包含现象是基于主客体间的超分子相互作用^[4]. 柱芳烃与客体分子发生包含的超分子相互作用力主要包括电子供体和受体间的相互作用、亲疏水相互作用以及氢键等. 针对主客体包含与分子识别领域的研究可以进一步开发出有针对性和更灵敏的识别探针^[4]以及制备出“锁式”结构^[23]. 与其他主体化合物分子识别不同的是, 柱芳烃的主客体分子识别还有一种特殊目的, 就是通过在空腔内引入客体分子, 来有效“阻止”母体中芳烃亚结构单元的旋转, 使主体分子构象稳定.

实际上, 可以被柱芳烃识别或者包含的客体分子主要是“带正电的”(charged)的含氮化合物, 比如吡啶盐类(Scheme 10). 化合物 **3**^[8,24] 由于具有高度对称性的晶体结构, 而且含有可以提供电子的对苯二酚亚结构(donor), 因此, 不经修饰就可以与对称的电子接受体(acceptor)紫精盐(viologen salt)衍生物 **51** 以及吡啶盐衍生物 **52** 发生主客体识别形成稳定的包合物. 但是, 尽管同样是含有紫精盐结构, 客体分子 **53** 就不可以与化合物 **3** 形成包合物^[8], 这主要是因为客体分子末端含有体积较大的金刚烷基团所致. 此外, 化合物 **3** 还可以与客体分子 **54**~**66**^[25] (Scheme 10)形成包合物, 只是包含状态有差别: 化合物 **3** 与客体 **54**~**56** 形成 2:1 的包合物, 而与客体 **57**~**66** 形成 1:1 的包合物. 另外, 在对溶剂效应影响分子识别的研究中发现, 在极性溶剂二甲基亚砜中, 客体分子 **60** 与主体形成的包合物最为稳定; 而在二甲基亚砜-丙酮混合溶剂中, 客体分子 **65** 与主体的包含常数增长最快. 同时, 与其它客体分子相比, 客体分子 **65** 结构中新引入的吡啶基团不但有助于提高包含强度, 还可增强电荷转移吸收(charge transfer absorption). 此外, 与主体化合物 **3** 只能溶解于有机溶剂不同, 化合物 **13**^[11] 具有很好的水溶性. 它也可以与吡啶盐客体分子 **54** 在水溶液中发生包合作用, 形成 1:1 的主客体包合物, 包含常数为 $(8.2 \pm 1.7) \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. 静电作用、电荷转移以及亲疏水作用等都对于在水溶液中形成稳定的包合物发挥作用.

分别被正丁基和异丁基修饰的柱芳烃化合物 **27**^[18], **43** 和 **44**^[20] 都可以同季铵盐客体分子 **67** 形成稳定的包合物(Scheme 10). 值得注意的是, 当化合物 **27** 与客体分子 **67** 形成 1:1 的包合物时, 由于主体分子 **27** 各区域异构体间空间结构的差别, 导致对同一客体分子 **67** 具有不同的包含常数, 分别是 $(6.3 \pm 0.3) \times 10^3$ (**27a**•**67**), $(5.2 \pm 0.4) \times 10^3$ (**27b**•**67**), $(4.2 \pm 0.3) \times 10^3$ (**27c**•**67**) 和 $(3.6 \pm 0.4) \times 10^3$ (**27d**•**67**) $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$. 此外, 即使是上下缘(up\low rim)全部被空间结构更加拥挤的环己烷亚结构所修饰的柱芳烃衍生物 **22**^[15] 也可以与化合物 **67** 形成

1:1 的包合物, 且包含常数为 $830 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. 另外, 与以上提到的吡啶盐和季铵盐类似, 作为离子液体的客体分子 **68**^[26] (Scheme 10)也可以与化合物 **3** 形成稳定的包合物, 包含比例为 1:1, 但包含强度不如吡啶盐类客体分子.

实际上, 除了可以与这些带电的客体分子发生主客体识别外, 柱芳烃也可以与“不带电的”(uncharged)客体分子形成稳定的包合物. 例如, 化合物 **1**^[8] 和 **27**^[17] 都可以包含溶剂分子乙腈. 此外, 化合物 **1**^[13] 还可以与烷基二胺类及烷基胺类化合物 **69**~**78** 形成 1:1 的主客体包合物. 再如, 化合物 **17**^[12] 的结构中具有十个伯氨基, 本身具有良好的水溶性. 在水相中, 对于链长为六个到二十个的线形二元酸 **79**~**84** 具有很好的分子识别能力, 可以形成 1:1 的主客体包合物. 此处, 形成稳定包合物的推动力是疏水作用和离子对相互作用. 而化合物 **36**^[21] 则可以同正己烷形成包合物, 推动这种主客体相互作用的是 $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ 相互作用, 尽管它是一种最弱的氢键. 另外, 在最新的报道中, 柱芳烃化合物还可以有效识别二溴代烷烃类化合物^[27].

2.2 自组装体系

根据结构特点的不同, 可以将自组装体系分为“锁式”结构^[23]和超分子自组装结构^[4]. 其中, “锁式”结构是介于常规共价键结构和超分子自组装结构之间的一种状态, 即主客体间的“关系”是通过超分子作用力来构建的、但必须通过破坏共价键才可使之解离. 近年来, 以 Stoddart 教授^[13,23]为代表的化学家一直致力于研究和制备具有“锁式”结构的新型有机分子. 对这类分子的研究和开发也已逐渐成为一门相对独立的新兴交叉学科^[23].

2.2.1 “锁式”结构

目前, 涉及柱芳烃的“锁式”结构主要是轮烷体系. 根据是否存在封端基团, 轮烷体系又可以进一步划分为“假”(聚)轮烷和(聚)轮烷^[23]. 严格意义上讲, “假”(聚)轮烷不能完全算作是“锁式”结构, 但是它却是制备(聚)轮烷的第一步或者说是先决条件. 例如, 上文提到的主体化合物 **3** 与客体分子 **51**^[24] 所形成的稳定的主客体包合物就是一种二元假轮烷体系(Scheme 10). 再如, 主体化合物 **3** 与客体分子 **59**~**62**^[28] 在强极性溶剂二甲基亚砜中, 也可以形成假轮烷体系; 其中, 以化合物 **3** 与 **60** 形成的假轮烷体系最为稳定(Scheme 10). 此外, 主体化合物 **3** 还可以与离子液体 **85**~**87**^[25] 形成稳定的二元假轮烷体系(Scheme 11); 并且, 碱或者酸的加入可以有效地控制该假轮烷体系形成和解体.

又如, 主体化合物 **3** 还可以同聚紫精化合物 **88**^[29] 形成假聚轮烷体系(Scheme 12). 研究发现^[29], 该假聚轮

Scheme 10

Scheme 11

烷的稳定性与“轴”(axis)分子 **88** 中, 两个紫精亚结构间烷基链的长短有关. 也就是说, 连接两个紫精亚结构的烷基链越长, 越有利于假聚轮烷体系的稳定. 在假聚轮烷的基础上, Ogoishi 等^[30]以金刚烷为封端剂进一步制备了轮烷 **89** (Scheme 12). 与化合物 **3** 和 **88** 单独存在时相比, 形成轮烷 **89** 后, 它们在部分有机溶剂中的溶解性有所下降. 其原因可能是, 形成轮烷后, 主体分子 **3** 容易与客体形成分子内氢键, 导致轮烷的溶解性质下降.

上文中提到化合物 **1**^[13]可以与烷基二胺类化合物形成较为稳定的 1:1 包合物(Scheme 10). Strutt 等^[13]就利

Scheme 12

用了柱芳烃化合物这一识别特性, 采用辛二胺为轴, 先与化合物 **1** 形成包合物, 然后采用 3,5-二叔丁基苯甲醛为封端剂, 制备了二元轮烷 **91** (Scheme 13). 通过该二元轮烷 **91** 与化合物 **90** 的氢核磁谱图对比, 印证了锁式结构的形成.

Scheme 13

Hu 等^[12]利用柱芳烃衍生物 **17** 可以与客体分子线形二元酸 **79~84** 形成稳定包合物的现象, 进一步采用三乙胺为封端剂, 制备了水相中稳定的二元假轮烷体系, 同时增强了原有主客体包合物的稳定性. 以客体分子 **84** 为例, 水相中, 其与柱芳烃 **17** 形成包合物, 其包合常数为 $1.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$; 当加热到 50°C 时, 包合物解体. 而以三乙胺封端后, 化合物 **84** 与 **17** 的包合常数增强到 $7.2 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$; 并且, 加热至 70°C , 二元假轮烷体系也不会解体 (Scheme 14).

Scheme 14

2.2.2 超分子自组装结构

2011 年, Zhang 等^[22]通过扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 发现一定浓度下, 化合物 **50** (Eq. 4) 在氯仿溶剂中会自组装形成“棒”状结构. 随后, 通过变浓度的氢核磁谱图, NOESY 谱 (nuclear Overhauser enhancement spectroscopy), DOSY 谱 (diffusion-ordered spectroscopy), 变温黏度法测试和 X 射线晶体学分析的研究, 发现柱芳烃衍生物 **50** 的烷基链被另一主体分子的空腔所包含, 高浓度条件下形成了超分子聚合物 (supramolecular polymer). 通过检测发现, 该超分子

聚合物的临界聚合浓度 (supramolecular polymerization concentration) 为 $2.75 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 且不随温度变化而变化. 推动烷基链与柱芳烃空腔包含的超分子作用力是 $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ 相互作用, 这与上文提到的化合物 **36**^[21] 与正己烷形成主客体包合物的超分子作用力相同. 同年, Weng 等^[31]发现, 主体分子 **3** (Scheme 1) 和 **11** (Scheme 3) 在有机溶剂中可以通过分子间氢键在有机溶剂中形成纳米管, 并且开发出一种以水分子为模板引导纳米管形成的自组装新方法.

2.3 智能材料

由于含有环型 π 共轭结构, 化合物 **5**^[9] 的吸收光谱相对于联苯炔亚结构的吸收光谱发生了红移, 即具有贯穿空腔的 π 离域性质 (through-space π delocalized). 这在大环化合物中是非常少见的, 通常只有像 [2.2] 对环番 ([2.2]paracyclophane) 这样的小环分子或者聚合物分子才具有这种性质^[4]. 此外, 温度和溶剂性质的改变可以直接影响化合物 **5** 的光学特性. 例如, 调节溶剂的疏水性和温度的高低, 可以改变其空间构象的稳定性, 进而导致化合物 **5** 的发射光谱在蓝色和绿色间转化. 因此, 化合物 **5** 是一种具有开发潜质的温控和溶剂控制的光学智能材料.

上文提及的“锁式”结构也是一类重要的智能材料. 例如, 可以通过加入碱或酸来有效地控制主体化合物 **3** 与离子液体 **85~87**^[25] 所形成的二元假轮烷体系的形成与解离 (Scheme 11). 再如, 主体化合物 **3** 与聚紫精化合物 **88**^[29] 形成的假聚轮烷体系, 可以通过调节溶剂的极性来控制大环分子 **3** 在“轴”**88** 上的运动 (Scheme 12), 即该假聚轮烷体系是一种溶剂响应的智能材料. 又如, 在以金刚烷为封端结构单元的轮烷 **89**^[30] 中 (Scheme 12), 轮烷的颜色可以根据温度的高低而发生改变: 即升温后, 轮烷的颜色由黄色变为紫色. 其原因可能是, 轮烷体系中, 主体分子 **3** 与客体 (“轴”) 间形成分子内氢键; 当温度升高后, 分子内氢键被破坏, 导致主体分子在“轴”上的运动加速, 使得电子供体与受体间有效的电子转移 (electron transfer) 扩展到整个轮烷体系, 稳定了体系中的正离子基 (radical cation)^[30]. 因此, 该轮烷体系一种有待进一步开发的温控变色智能材料.

3 总结与展望

综上所述, 通过“先成环后修饰”和“先修饰后成环”两种有机合成策略, 可以得到新型主体化合物——柱芳烃及其种类繁多的系列功能化衍生物. 目前, 这类新型主体化合物的应用主要集中在主客体包含与分子识别、自组装体系的构筑和智能材料等领域.

值得一提的是, 由于柱芳烃衍生物空间结构和构象

上的特点,其化合物的晶体结构多为消旋形式,目前所研究的柱芳烃衍生物也多为消旋混合物.这主要是由柱芳烃内的芳烃亚结构单元旋转所致.因此,柱芳烃研究的过程贯穿了一个主要线索^[8,15,16,19,20],那就是“抑制”芳烃亚结构单元的旋转.该领域内,很多合成、修饰和主客体识别方向的研究都以此为最初目的.通过上文的叙述不难发现,即使是在柱芳烃母体的上下缘进行全取代修饰,引入长链烷烃或者具有一定“枝杈”结构的烷烃,如化合物 **39**^[19]和 **43**^[20],也不能有效的阻止这种旋转导致的消旋化.但是,如果引入空间结构更加拥挤的环己烷亚结构,如化合物 **22**和 **23**^[15],不但可以阻止芳烃亚结构的旋转,还可以有效地稳定空间构象,进而通过高效液相色谱可以分离出其对映异构体.此外,客体分子的引入也是削弱因芳烃亚结构旋转而造成消旋化的一种有效手段^[24].因此,柱芳烃内主客体包合物的形成与解体可以视为控制柱芳烃化合物消旋化的“开关”.在此基础上,进一步引出了柱芳烃衍生物及其主客体包合物在超分子锁式结构^[12,13,24,25,28~30]和分子机器^[9,24]领域的研究.

最后,根据近四年来柱芳烃领域的研究现状以及超分子化学的发展方向,对该领域做以下几个方面的展望:(1)合成上,一方面,可以进一步实现柱芳烃母体结构的多样化,即由现在已有的五元和六元柱芳烃体系向更多元的发展方向.这样可以为主体包合和分子识别提供更加丰富的主体结构选择.另一方面,将更多的功能化官能团引入到柱芳烃结构中,进一步丰富柱芳烃类化合物的种类,以期实现该类主体化合物更多的应用价值^[4].(2)在主客体包合和分子识别领域,可以继续开发更多的具有水溶性的柱芳烃主体分子,扩大水相分子识别的种类,以期实现该类主体分子在环境化学、污染监控和水处理等领域的应用^[32].(3)在“锁式”结构的构筑中,除了进一步开发和制备六元柱芳烃的轮烷体系外,还可以制备另一种常见的“锁式”结构——索烃(Catenanes)^[23].(4)开发柱芳烃类主体分子新的应用领域,比如超分子催化领域、生物模拟领域等,使得该类新型主体分子能够像已研发的其它主体分子一样得到充分的应用^[4,33,34].

总之,作为一种新型超分子主体化合物,柱芳烃类化合物的合成与应用前景广阔,亟待超分子化学、有机化学、纳米科学等领域的科研工作者继续合作、深入开发.

致谢 感谢中华人民共和国教育部及国家留学基金委(Chinese Scholarship Council, CSC)“建设高水平大学”公派留学项目对本文第一作者在美国西北大学

(Northwestern University)访学期间的资助.

References

- [1] Pedersen, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1021.
- [2] Cram, D. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1009.
- [3] Lehn, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.
- [4] Liu, Y.; You, C.-C.; Zhang, H.-Y. *Supramolecular Chemistry: Molecular Recognition and Assembly of Synthetic Receptors*, Nankai University Press, Tianjin, **2001** (in Chinese).
(刘育, 尤长城, 张衡益, 超分子化学——合成受体的分子识别与组装, 南开大学出版社, 天津, **2001**.)
- [5] Service, R. F. *Science* **2005**, 309, 95.
- [6] Weiss, P. S. *ACS Nano* **2008**, 2, 1979.
- [7] Zhang, H.-C.; Hao, A.-Y.; Shen, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, 28, 954 (in Chinese).
(张华承, 郝爱友, 申健, 有机化学 **2008**, 28, 954.)
- [8] Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5022.
- [9] Ogoshi, T.; Umeda, K.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *Chem. Commun.* **2009**, 45, 4874.
- [10] Cao, D.; Kou, Y.; Liang, J.; Chen, Z.; Wang, L.; Meier, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9721.
- [11] Ogoshi, T.; Hashizume, M.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3708.
- [12] Hu, X. B.; Chen, L.; Si, W.; Yu, Y.; Hou, J. L. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4694.
- [13] Strutt, N. L.; Forgan, R. S.; Spruell, J. M.; Botros, Y. Y.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5668.
- [14] An, W.; Zhang, H.-C.; Sun, T.; Li, X.-J.; Hao, A.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 275 (in Chinese).
(安伟, 张华承, 孙涛, 李祥军, 郝爱友, 有机化学, **2011**, 31, 275.)
- [15] Ogoshi, T.; Masaki, K.; Shiga, R.; Kitajima, K.; Nakamoto, Y. *Org. Lett.* **2011**, 13, 1264.
- [16] Ogoshi, T.; Kitajima, K.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *Org. Lett.* **2010**, 12, 636.
- [17] Kou, Y.; Tao, H.; Cao, D.; Fu, Z.; Schollmeyer, D.; Meier, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6464.
- [18] Zhang, Z.; Luo, Y.; Xia, B.; Han, C.; Yu, Y.; Chen, X.; Huang, F. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2417.
- [19] Ogoshi, T.; Kitajima, K.; Aoki, T.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3268.
- [20] Han, C.; Ma, F.; Zhang, Z.; Xia, B.; Yu, Y.; Huang, F. *Org. Lett.* **2010**, 12, 4360.
- [21] Zhang, Z.; Xia, B.; Han, C.; Yu, Y.; Huang, F. *Org. Lett.* **2010**, 12, 3285.
- [22] Zhang, Z.; Luo, Y.; Chen, J.; Dong, S.; Yu, Y.; Ma, Z.; Huang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 1397.
- [23] Fang, L.; Olson, M.; Benitez, D.; Tkatchouk, E.; Goddard, W. A.; Stoddart, J. F. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 17.
- [24] Ogoshi, T.; Kitajima, K.; Aoki, T.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 817.
- [25] Li, C.; Xu, Q.; Li, J.; Yao, F.; Jia, X. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 1568.
- [26] Ogoshi, T.; Tanaka, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *Chem. Lett.* **2011**, 40, 96.
- [27] Liu, L.; Cao, D.; Jin, Y.; Tao, H.; Kou, Y.; Meier, H. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 7007.
- [28] Li, C.; Zhao, L.; Li, J.; Ding, X.; Chen, S.; Zhang, Q.; Yu, Y.; Jia, X. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 9016.
- [29] Ogoshi, T.; Nishida, Y.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *Macromole-*

- cules* **2010**, *43*, 3145.
- [30] Ogoshi, T.; Nishida, Y.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7068.
- [31] Si, W.; Hu, X. B.; Liu, X. H.; Fan, R.; Chen, Z.; Weng, L.; Hou, J. L. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2484.
- [32] Asfaw, N.; Chebude, Y.; Ejigu, A.; Hurisso, B. B.; Licence, P.; Smith, R. L.; Tang, S. L. Y.; Poliakoff, M. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1059.
- [33] Zhang, H.; Strutt, N. L.; Stou, R. S.; Li, H.; Zhu, Z.; Stoddart, J. F. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11420.
- [34] Strutt, N. L.; Zhang, H.; Giesener, M. A.; Lei, J.; Stoddart, J. F. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1647.

(Lu, Y.)