

Negative nonlinear CD-ee dependence in dibenzoyltartaric acid induced aggregates of perylenebisimide

余月波, 林晓妍, 陈萱萱, 严小胜 and 江云宝

Citation: *中国科学: 化学* **50**, 1844 (2020); doi: 10.1360/SSC-2020-0124

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/SSC-2020-0124>

View Table of Contents: <http://engine.scichina.com/publisher/scp/journal/SSC/50/12>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

Articles you may be interested in

[THE DNMR SPECTRA OF Cd- AND La-EGTA](#)

Chinese Science Bulletin **33**, 1087 (1988);

[Chromosomal localization of a novel retinoic acid induced gene RA28 and protein distribution of its encoded protein](#)

Chinese Science Bulletin **45**, 1857 (2000);

[Nitric oxide involved in signal transduction of Jasmonic acid-induced stomatal closure of *Vicia faba* L.](#)

Chinese Science Bulletin **50**, 520 (2005);

[Salicylic acid and ethylene signaling pathways are involved in production of rice trypsin proteinase inhibitors induced by the leaf folder *Cnaphalocrocis medinalis* \(Guenée\)](#)

Chinese Science Bulletin **56**, 2351 (2011);

[Nitric oxide mediates the fungal elicitor-induced puerarin biosynthesis in *Pueraria thomsonii* Benth. suspension cells through a salicylic acid \(SA\)-dependent and a jasmonic acid \(JA\)-dependent signal pathway](#)

Science in China Series C-Life Sciences **49**, 379 (2006);



内消旋二苯甲酰酒石酸主导茈萘酰亚胺聚集体超分子手性的反Z-型相关

余月波, 林晓妍, 陈萱萱, 严小胜, 江云宝*

厦门大学化学化工学院, 谱学分析与仪器教育部重点实验室, 能源材料化学协同创新中心, 厦门 361005

*通讯作者, E-mail: ybjiang@xmu.edu.cn

收稿日期: 2020-07-08; 接受日期: 2020-07-27; 网络版发表日期: 2020-08-24

国家自然科学基金(编号: 21435003, 91427304, 21521004, 91856118, 21820102006)资助项目

摘要 CD-*ee*关系曲线常用以描述聚集体的超分子手性特征, 其中线型和S(Z)-型相关已有诸多报道, 但反S(Z)-型相关却鲜见报道. 我们提出通过引入手性诱导剂的内消旋体, 构建呈反Z-型相关的超分子聚集体. 在手性二苯甲酰酒石酸对映体存在下, 修饰以胍基的茈萘酰亚胺(PBI)分子因为胍基-羧酸根离子间的盐桥氢键作用, 聚集形成超分子聚集体, CD信号与二苯甲酰酒石酸对映异构体的对映体过量值(*ee*)间呈Z-型相关, 表现为手性放大特征; 于对映体中引入内消旋二苯甲酰酒石酸, 摩尔分数达到0.4或超过后观察到罕见的反Z-型相关. “将军与士兵”法则实验亦呈现凹型相关曲线. 吸收和CD光谱表明, 对映异构体与内消旋体分别诱导的聚集体的结构和稳定性相近, 后混合体系中聚集体之间无分子交换作用; 但荧光光谱实验指示内消旋体更利于PBI染料分子的聚集, 与对映体共存时主导聚集体的形成, 导致超分子手性的反Z-型相关. 研究结果为构筑反S(Z)-型相关的超分子聚集体提供了路径, 有助于全面理解超分子手性.

关键词 超分子手性, 反S(Z)-型相关, CD-*ee*曲线, 内消旋体, 茈萘酰亚胺

1 引言

超分子手性源自手性构筑基元藉由分子间非共价作用或非手性构筑基元在手性模板分子诱导下组装构成的组装体, 表达超分子组装体的不对称空间结构. 超分子手性可由组装体的圆二色(CD)光谱信号指示, 与手性构筑基元或手性模板的分子手性的关系常以CD与后者的对映体过量(*ee*)之间的关系描述, 以线型相关最为常见. 然而亦有诸多体系呈现“S-型”或“Z-型”相关, 被称为“多数法则效应”(majority rules effect,

MRE), 反映了超分子手性放大^[1-4]. “多数法则效应”于1995年由Green等^[1]于共价聚合物体系中首次发现并命名; 随后Meijer等^[5,6]对超分子聚集体体系中的“多数法则效应”展开了系统研究, 提出以错配能和螺旋反转能描述“多数法则效应”, 指出关键原因是螺旋反转能大于错配能, 因而占少数发生“错配”的对映体分子不足以改变占多数的对映体主导的超分子聚合物的螺旋方向, 使得*ee*值较低的手性对映体混合物聚集或诱导聚集后表达出高*ee*甚至手性纯单体的或手性模板分子诱导的超分子聚集体的光学活性特征, 呈现手性放

引用格式: Yu Y, Lin X, Chen X, Yan X, Jiang YB. Negative nonlinear CD-*ee* dependence in dibenzoyltartaric acid induced aggregates of perylenebisimide. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1844-1852, doi: [10.1360/SSC-2020-0124](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0124)

大效应。

较之于“多数法则效应”的S(Z)-型CD-*ee*关系曲线,反S(Z)-型相关的CD-*ee*关系却鲜见报道^[7]。本实验室^[8]以硼酸衍生化的茚酰亚胺分子用于 α -羟基羧酸的手性传感测定苹果酸*ee*值时,发现CD-*ee*曲线呈现罕见的反S-型。推测这是因为诱导聚集过程中存在“异手性选择性”,即苹果酸对映体混合物以外消旋组合的形式优先与染料分子结合并诱导后者聚集;待外消旋苹果酸部分耗尽后,剩余的单一手性苹果酸继续诱导聚集体的形成。外消旋方式优先结合的聚集体无CD信号,导致体系的CD值弱于线性关系曲线预期值,从而呈现反S-型关系曲线。基于此,设想若于手性客体诱导主体染料分子聚集过程中引入内消旋物种,或有助于构建反S-型相关的超分子聚集体。确实,在间苯二甲醛/亮氨酸/胍基茚酰亚胺三组分体系中(图1(a)),间苯二甲醛与亮氨酸对映异构体混合物形成手性和内消旋的二亚胺,后者藉由羧酸根离子-胍基之间的氢键盐桥作用诱导茚酰亚胺分子形成手性超分子聚集体,CD信号与亮氨酸*ee*值呈现反S-型关系曲线^[9]。该结果展示了内消旋体可能的主导作用,但因受制于动态化学交换特性,不同*ee*值亮氨酸反应产物诱导聚集体中内消旋体的摩尔分数难以通过测定,不利于内消旋体亚胺产物作用的阐明。因此,我们提出利用胍基与羧酸根离子间的

氢键盐桥作用,以PBIetGua为主体、二苯甲酰酒石酸(DboTar)为客体的诱导聚集体系(图1(b)),引入二苯甲酰酒石酸的内消旋体,探索构建呈现反S(Z)-型CD-*ee*相关的超分子聚集体,以厘清内消旋体的作用。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

3,4,9,10-茚四甲酸二酐(98%)、乙二胺(99%)、三氟乙酸(99%)、*N,N'*-二-Boc-1-*H*-1-胍基吡唑(98%)、L-二苯甲酰酒石酸(L-DboTar, 99%)、D-二苯甲酰酒石酸(D-DboTar, 99%)、苯甲酰氯(99%)均购自安耐吉化学技术(上海)有限公司(中国),一水合内消旋酒石酸(90%),三羟甲基氨基甲烷(Tris, 98%)购自上海毕得医药科技有限公司(中国)。甲醇、二氯甲烷、乙醚等分析纯有机溶剂均购自国药集团上海试剂公司(中国)。光谱测试用水为去离子水。光谱纯甲醇与氘代试剂购自Sigma-Aldrich西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司(美国)。

¹H/¹³C核磁共振波谱图于Bruker Avance III HD 500 MHz NMR(瑞士)以及Bruker Avance III HD 850 MHz NMR(德国)谱仪上测绘;高分辨质谱于Bruker En Apex ultra 7.0 FT-MS质谱仪(德国)测得(电喷雾

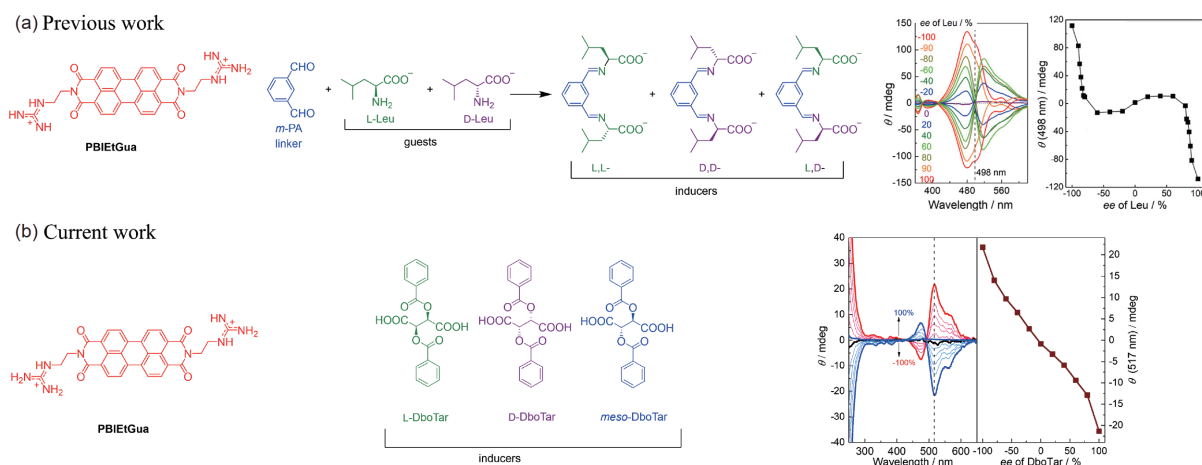


图1 (a) 间苯二甲醛与亮氨酸(Leu)复合物诱导茚酰亚胺胍基衍生物(PBIetGua)形成超分子聚集体,呈现反Z-型CD-*ee*关系曲线^[9]; (b) 茚酰亚胺胍基衍生物(PBIetGua)和二苯甲酰酒石酸(DboTar)分子结构和内消旋体存在下聚集体CD信号与二苯甲酰酒石酸对映体*ee*值间的反Z-型相关(网络版彩图)

Figure 1 (a) Previously reported three-component chirality induction system consisting of a guanidinium functionalized PBI host (PBIetGua), a bidentate linker (*m*-PA) and chiral leucine guest [9]. The *in situ* generated homochiral and mesomeric bisimines induce aggregation of PBIetGua, exhibiting a negative nonlinear CD-*ee* dependence. (b) Chemical structures of PBIetGua and L-/D-/meso-DboTar reported in this work that the aggregates of PBIetGua in the presence of L-/D-/meso-DboTar show a negative nonlinear CD-*ee* dependence (color online).

离子化; 正离子模式); 吸收光谱于岛津UV-2700紫外可见分光光度计(日本)上测绘; CD光谱在Jasco J-1500圆二色光谱仪(日本)上测绘. 荧光光谱于Horiba Fluorolog-3荧光光谱仪(美国)上测绘. 在Malvern Zetasizer Nano-ZS仪器(英国)上通过动态光散射测量粒径, SEM显微图像在HITACHI S-4800扫描电子显微镜(日本)上拍摄. 光谱测绘均采用1 cm石英皿.

2.2 化合物的合成与鉴定

PBIETGua根据文献方法合成, 步骤示于图S1(网络版补充材料). 向40 mL的1.00 g茛菪四羧二酐甲苯悬浮液中加入1.70 mL乙二胺, 110°C回流反应6 h. 过滤, 所得固体以甲苯洗涤, 随后再加入5 mol/L的KOH溶液40 mL, 室温搅拌反应6 h后, 过滤并用水洗涤. 得到的混合物以甲酸溶解后过滤, 收集滤液, 加入异丙醇促使产物沉淀, 得到深红色固体0.90 g. 称取600 mg该固体加至20 mL的二氯甲烷中, 再加入0.5 mL三乙胺和1.20 g *N,N'*-二-Boc-1-*H*-1-胍基吡唑, 室温搅拌反应72 h. 减压蒸馏后硅胶柱层析分离($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}=99:1$, $R_f=0.20$), 得到固体540 mg. 将固体溶于10 mL三氟乙酸中, 室温搅拌反应3 h后, 加入乙醚促使产物沉淀, 过滤, 经乙醚洗涤后真空干燥, 得到180 mg固体产物**PBIETGua**, 产率为33%. 产物 ^1H NMR数据与文献报道一致^[10].

内消旋二苯甲酰酒石酸(*meso*-DboTar)按图S2所示路线合成. 将0.40 g内消旋酒石酸加入20 mL甲苯中, 逐滴滴加1.00 g苯甲酰氯, 升温至120°C, 加入0.2 mL浓硫酸, 回流反应17 h. 抽滤, 甲苯洗涤, 将产物置于100°C水中回流反应1 h后过滤, 甲苯中重结晶, 得到产物0.48 g, 产率为26%. ^1H NMR (850 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) 13.86 (s, 2H), 7.97 (s, 4H), 7.71 (s, 2H), 7.57 (s, 4H), 5.86 (s, 2H); ^{13}C NMR (214 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) 167.5, 165.1, 134.5, 129.8, 129.4, 129.2, 72.3; HRMS (ESI-TOF): $[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Na}]^+$ m/z 381.05809 (计算值), 381.05896 (测定值).

2.3 溶液配制和样品制备

将**PBIETGua**溶解于DMSO中配制成5 mM母液; 将二苯甲酰酒石酸溶解于光谱纯甲醇中, 配置成浓度为10 mM的母液. 测试溶液为Tris缓冲溶液(50 mM,

pH 9.0)与甲醇体积比为7:3的混合液.

2.4 光谱测试

于5 mL透明塑料离心管中, 以“前混合”或“后混合”方式加入DboTar和**PBIETGua**, 混合均匀后移至1 cm石英液池中测试光谱.

“前混合”实验: 固定溶液总体积为2 mL, 同时加入不同*ee*值的对映体DboTar和*meso*-DboTar, 随后加入**PBIETGua**使其浓度为20 μM , 摇匀后迅速测试.

“后混合”实验: 首先配制对映体组聚集溶液, 固定溶液总体积为1 mL, 加入不同*ee*值的对映体DboTar, 再加入**PBIETGua**使其浓度为20 μM ; 同时配制内消旋体组聚集溶液, 固定溶液总体积为1 mL, 加入*meso*-DboTar, 再加入**PBIETGua**使其浓度为20 μM . 随后在CD光谱测试前将对映体组聚集溶液与内消旋体组聚集溶液混合, 摇匀后迅速测试. 放置40 min后再对混合样品进行CD光谱测试.

3 结果与讨论

3.1 DboTar诱导PBIETGua聚集

固定**PBIETGua**浓度(20 μM), 以“前混合”方式考察了D-DboTar对溶液CD光谱的影响(图2). 加入D-DboTar后**PBIETGua**溶液于519和478 nm处产生先正

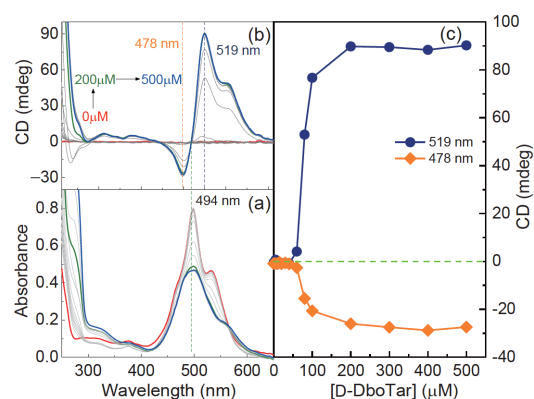


图2 50 mM pH 9.0 Tris/MeOH混合溶液(7:3, v/v)中D-DboTar存在下**PBIETGua**的吸收(a)和CD光谱(b); (c) 519和478 nm处CD强度随D-DboTar浓度变化关系曲线. [**PBIETGua**]=20 μM (网络版彩图)

Figure 2 Absorption (a) and CD (b) spectra of **PBIETGua** in the presence of D-DboTar of increasing concentration in 7:3 (v/v) 50 mM pH 9.0 Tris buffer/MeOH; (c) plots of CD intensities at 519 and 478 nm versus concentration of D-DboTar. [**PBIETGua**]=20 μM (color online).

后负的激子耦合CD信号, 零点交于494 nm处, 对应聚集体的吸收峰位置, D-DboTar浓度为200 μM 后CD信号趋于稳定. 以L-DboTar为客体时, CD光谱变化轨迹与D-DboTar/PBIETGua体系的呈镜像关系, 意味着系手性DboTar客体诱导PBIETGua聚集, 形成H-型聚集体.

继续分别考察比较了二苯甲酰酒石酸对映体(D-DboTar)、外消旋体(*rac*-DboTar)和内消旋体(*meso*-DboTar)对聚集体吸收和荧光光谱的影响(图3). 向PBIETGua溶液中加入对映体或内消旋体DboTar均导致吸收光谱在498和534 nm处吸光度下降和峰型宽化(图3(a)), 表明DboTar客体诱导PBIETGua形成了H-型聚集体^[11]. 依据PBIETGua吸收光谱 $A_{0,0}$ (534 nm处吸光度)与 $A_{0,2}$ (480 nm处吸光度)的比值与DboTar浓度的关系曲线, 可知相对于外消旋体和单一一对映体, 内消旋体DboTar使PBIETGua的 $A_{0,0}/A_{0,2}$ 值迅速下降并稳定于更低值(图3(b)), 表明内消旋体可诱导形成聚集度更高的聚合物^[12]. 荧光光谱实验表明(图3(c, d)), 单一一对映体或外消旋体DboTar对PBIETGua的荧光淬灭能力较弱, 加入浓度为500 μM 的单一一对映体或外消旋体, 546 nm处荧光强度仅减弱20%; 同样浓度的内消旋体,

荧光强度则降低85%左右, 说明内消旋体诱导更高度度的聚集, 与吸收光谱变化指示的结果一致; DboTar浓度达到200 μM 后, 546 nm处荧光强度不再变化(图3(d)), 意味着该浓度下主客体作用已近恒定.

3.2 “将军与士兵”法则实验

传统超分子手性诱导实验结果一般表现为两类: 一类常出现于手性拆分体系中, 随着手性物种含量的增加, CD信号线性增强, 表现为线型关系; 另一种则出现于超分子手性放大体系中, 随着作为“将军”的手性物种含量增加, CD信号增强, 由于“将军”对于非手性客体“士兵”的诱导作用, CD信号强度与手性物种含量间呈凸型相关, 体现“将军与士兵”法则^[13]. 以*meso*-DboTar作为非手性客体, D-DboTar作为手性客体, 开展“将军与士兵”实验(图4). 随D-DboTar摩尔分数增加至100%, 聚集体激子耦合CD信号中第一Cotton效应CD峰由517 nm略微红移至519 nm处, 第二Cotton效应CD峰由476 nm红移至478 nm (图4(a, b)), 表明混合客体较之于对映体D-DboTar客体诱导形成的聚集体结构上仅有细微不同. 图4(c)指示了CD信号值均低于线性关联(黑色虚线)预计值, 曲线呈凹型, 与传统的手性

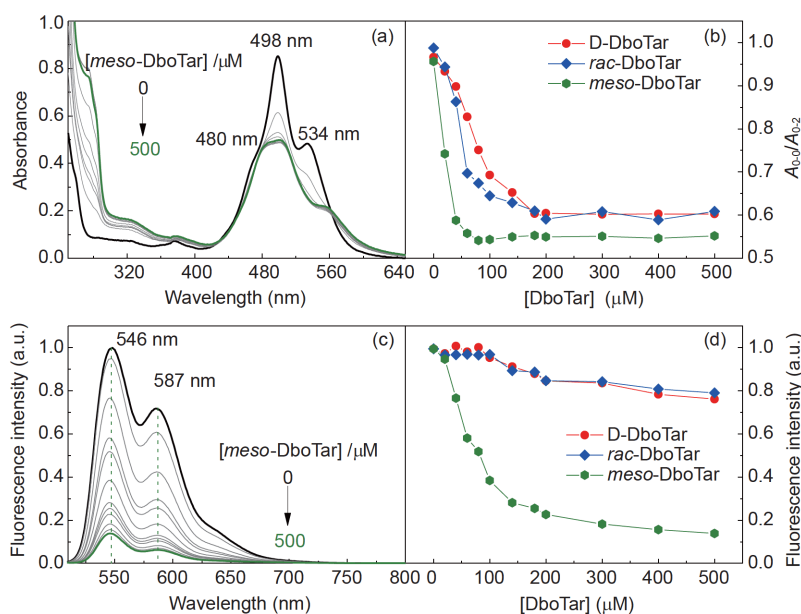


图3 *meso*-DboTar存在下PBIETGua的吸收(a)和荧光光谱(c)以及吸收光谱 $A_{0,0}/A_{0,2}$ (b)和546 nm处相对荧光强度(d)随DboTar浓度的变化关系曲线. [PBIETGua]=20 μM (网络版彩图)

Figure 3 Absorption (a) and fluorescence spectra (c) of PBIETGua in the presence of D-DboTar of increasing concentration and $A_{0,0}/A_{0,2}$ (b) deduced from absorption spectrum and relative fluorescence intensity at 546 nm (d) as a function of the concentration of DboTar. [PBIETGua]=20 μM (color online).

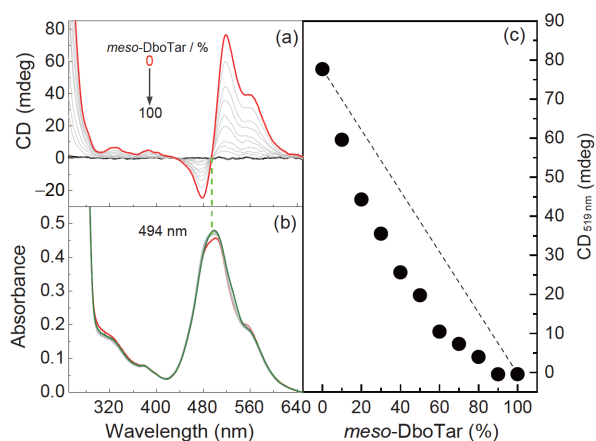


图4 50 mM pH 9.0 Tris/MeOH混合溶液(7:3, v/v)的PBIEtGua与DboTar的“将军与士兵法则”实验. 不同摩尔比例的对映体和内消旋体DboTar加入后PBIEtGua聚集体的CD (a)和吸收(b)光谱; (c) 519 nm处CD强度随meso-DboTar摩尔分数的变化关系曲线. [PBIEtGua]=20 μ M. [D-DboTar]+[meso-DboTar]=200 μ M (网络版彩图)

Figure 4 Sergeant-and-soldiers experiments of PBIEtGua and DboTar in 7:3 (v/v) 50 mM pH 9.0 Tris buffer/ MeOH. CD (a) and absorption (b) spectra of the aggregates of PBIEtGua in the presence of D-DboTar and meso-DboTar of varying molar fraction of meso-DboTar; (c) plot of CD intensity at 519 nm versus molar fraction of meso-DboTar. [PBIEtGua]=20 μ M. [D-DboTar]+[meso-DboTar]=200 μ M (color online).

放大或手性拆分体系不同^[14,15]. 可能的原因为: (1) 内消旋体相较于对映体结合能力更强, 导致在混合溶液中结合更多的PBIEtGua, 二者分别诱导形成的聚合物以拆分的形式存在于溶液中, 综合表现为CD信号值低于线性值; (2) 内消旋体诱导形成的聚集体与对映体诱导形成的聚集体共聚, 超分子手性由内消旋体主导, 从而表现出更弱的CD响应.

3.3 CD-ee关系曲线

图5(a~c)为不同ee值DboTar诱导PBIEtGua聚集产生的CD光谱、吸收光谱和CD-ee关系曲线. 诱导聚集产生的CD光谱于494 nm处交于零点, 对应于花生色团吸收峰, 揭示激子耦合信号特征. 二苯甲酰酒石酸经由羧酸根离子与PBIEtGua分子中胍基作用传递其手性, 苝酰亚胺染料分子间螺旋堆积^[16], 表现出超分子手性. 聚集体CD与二苯甲酰酒石酸对映体的ee之间的关系曲线为Z-型(图5(c)), 遵循“多数法则效应”, 意味着超分子手性放大^[6,17,18]. 值得提出的是, 二苯甲酰酒石酸对映体ee值变化时, 聚集体的CD光谱形状不变(图5

(a)), 与手性二亚胺体系的情形(图1(a))不同^[5]. 固定DboTar总浓度为200 μ M, 逐渐增大内消旋体的摩尔分数至50% (100 μ M) 时, 呈现出反Z-型相关效应(图5(f)), CD峰位置较之于未加入内消旋体时略有蓝移. 从两组对应的吸收光谱进行分析, ee值为0时, 最大吸收峰值(图5(b, e))均低于其他ee值时的最大吸收峰值, 表明该体系中内消旋体诱导PBIEtGua聚集的程度高于对映体诱导聚集程度. 比较内消旋体不同摩尔分数下该体系的CD-ee关系曲线(图6), 发现由0%逐渐上升, CD-ee关系曲线逐渐由Z-型转变为反Z-型: 当内消旋体摩尔分数增至40%时, CD-ee关系曲线转变为反Z-型相关(图5(d~f), 图6). 摩尔分数为50%时, 反Z-型相关效应最为显著; 继续提高内摩尔分数, 反Z-型相关效应减弱; 高于70%时, CD信号较弱, 难以绘制可靠的CD-ee关系曲线. 注意到, 内消旋体二苯甲酰酒石酸存在时, 聚集体的CD光谱亦不随二苯甲酰酒石酸对映体ee值变化(图5(d)), 即二者诱导的聚集体的超分子结构相近.

3.4 “后混合”实验

图7为meso-DboTar摩尔分数为50%时以“后混合”方法制得的聚集体的CD光谱结果. 区别于“前混合”实验得到的CD-ee的反Z-型关系曲线(图5(f)), “后混合”后立即测绘CD光谱得到的CD-ee曲线呈Z-型(图7(c)), 体现为超分子手性放大特征; 样品放置40 min后, CD光谱基本不变(图7(a, b)), CD-ee曲线依然呈Z-型(图7(c)), 表明对映体诱导形成的聚合物和内消旋体诱导形成的聚合物均各自较为稳定, 不同客体诱导的聚合物之间未发生交换作用, 独立存在. “后混合”与“前混合”方法获得的聚集体呈现出的不同CD-ee关系曲线亦表明, “前混合”方法获得的聚集体中对映体和内消旋体的加入诱导PBIEtGua聚集形成共聚体, 表现出新的超分子聚集体性质, 从而指示了内消旋体在构建的聚集体的超分子手性呈现反Z-型CD-ee相关中的关键主导作用.

3.5 机理探讨

由苝酰亚胺衍生物吸收光谱计算所得的 $A_{0.0}/A_{0.1}$ 可资聚集度计算, 是衡量苝分子耦合数量的重要参数^[11]. 对二苯甲酰酒石酸中内消旋体摩尔分数不同的PBIEtGua/DboTar聚集体进行变温吸收光谱实验, 得

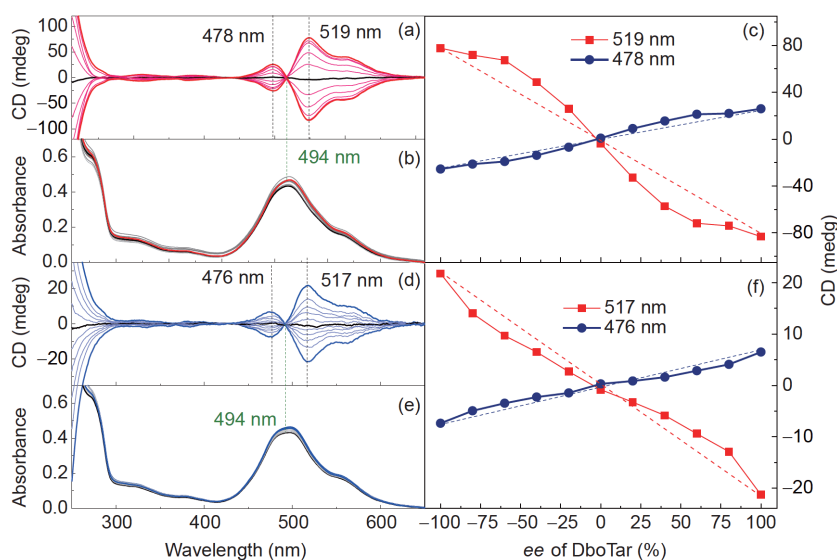


图5 50 mM pH 9.0 Tris/MeOH混合液(7:3, v/v)中PBIEtGua的CD (a, d)和吸收(b, e)光谱以及CD-ee关系曲线(c, f)。[PBIEtGua]=20 μM, [D-DboTar]+[L-DboTar]=200 μM (a~c); [D-DboTar]+[L-DboTar]=100 μM, [meso-DboTar]=100 μM (网络版彩图)

Figure 5 CD (a, d) and absorption (b, e) spectra and CD-ee relationship (c, f) of PBIEtGua in the presence of DboTar in 7:3 (v/v) 50 mM pH 9.0 Tris buffer/MeOH. [PBIEtGua]=20 μM, [D-DboTar]+[L-DboTar]=200 μM (a-c); [D-DboTar]+[L-DboTar]=100 μM, [meso-DboTar]=100 μM (color online).

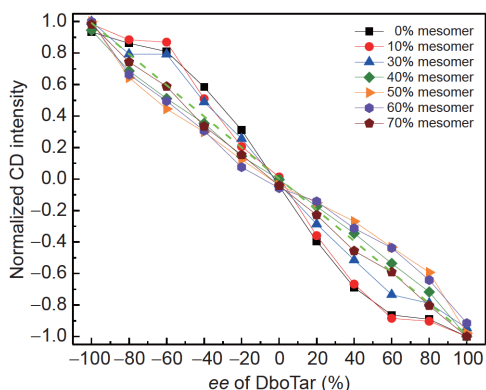


图6 PBIEtGua/DboTar聚集体系归一化的CD强度(519 nm)与DboTar ee值关系曲线。[PBIEtGua]=20 μM, ([D-DboTar]+[L-DboTar])+[meso-DboTar]=200 μM (网络版彩图)

Figure 6 Plots of normalized CD intensity at 519 nm of PBIEtGua aggregates versus ee of DboTar. [PBIEtGua]=20 μM, ([D-DboTar]+[L-DboTar])+[meso-DboTar]=200 μM (color online).

到的 $A_{0,0}/A_{0,1}$ 结果示于图8。升高温度, PBIEtGua/D-DboTar聚集体的 $A_{0,0}$ 与 $A_{0,1}$ 比值逐渐增大; 而PBIEtGua/meso-DboTar体系, 部分PBIEtGua团聚为絮状沉淀, 部分分散于溶液中, $A_{0,0}/A_{0,1}$ 先缓慢上升后下降, 再快速上升, 变化轨迹呈现“凹坑”形状, “凹坑”最低点对应温度值为41℃。降低PBIEtGua/meso-DboTar的浓度, “凹坑”最低点同样出现于41℃处, 表明最低点受浓度

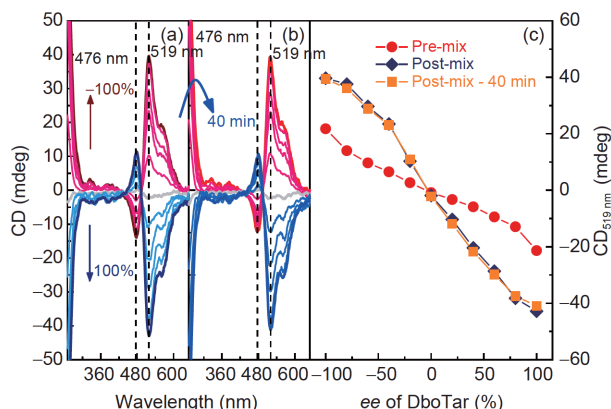


图7 50 mM pH 9.0 Tris/MeOH混合溶液(7:3, v/v)中后混合法制得DboTar/PBIEtGua聚集体后立即测试(a)和静置40 min后测试(b)的CD光谱以及519 nm处CD强度与ee值的关系曲线(c)。[PBIEtGua]=20 μM, [D-DboTar]+[L-DboTar]=100 μM, [meso-DboTar]=100 μM (网络版彩图)

Figure 7 CD spectra of mixtures of the aggregates of D-/L-DboTar/PBIEtGua and aggregates of meso-DboTar/PBIEtGua respectively prepared in 7:3 (v/v) 50 mM pH 9.0 Tris/MeOH obtained immediately upon mixing (a) or after standing for 40 min (b) and plots of CD intensity at 519 nm versus enantiomeric excess of L-/D-DboTar (c). The CD-ee curve of the aggregates from pre-mix method is shown in (c) for the purpose of comparison. [PBIEtGua]=20 μM, [D-DboTar]+[L-DboTar]=100 μM, [meso-DboTar]=100 μM (color online).

影响小。“凹坑”现象表明在升温过程中聚集体的解离并非按照“聚集体-寡聚体-单体”的解离模式, 而是聚

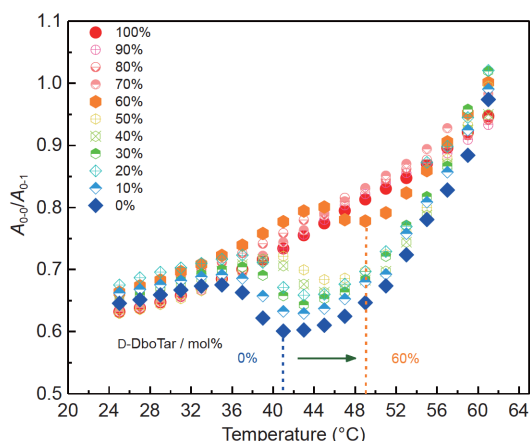


图 8 由25℃加热升温至61℃过程中PBIEtGua/DboTar聚集体吸收光谱 $A_{0,0}/A_{0,1}$ 比值的变化。[PBIEtGua]=20 μM , [meso-DboTar]+[DDboTar]=200 μM (网络版彩图)

Figure 8 $A_{0,0}/A_{0,1}$ ratio of absorption spectrum of the aggregates of PBIEtGua/DboTar in 7:3 (v/v) 50 mM pH 9.0 Tris buffer/MeOH upon heating from 25 to 61 °C. [PBIEtGua]=20 μM , [meso-DboTar]+[D-DboTar]=200 μM (color online).

集体溶液升温后先转变为聚集度更高的聚集体后再发生解离。随着二苯甲酰酒石酸中手性对映体的摩尔分数升高,“凹坑”的凹陷程度逐渐减小, D-DboTar比例高于70%时,“凹坑”现象消失;摩尔分数从0%升高至60%过程中,“凹坑”最低点对应的温度值逐渐升高,由41℃升高至49℃。“凹坑”最低点对应温度值随着手性客体比例升高而增大,伴随着“凹坑”的缓解,表明溶液中D-DboTar与meso-DboTar诱导形成共聚集体。该结果同时也表明, D-DboTar比例低于60%时,形成的共聚集体结构与meso-DboTar诱导形成的聚集体相似。图6数据显示,二苯甲酰酒石酸中对映体摩尔分数低于60%时(内消旋体比例高于40%),可观察到反Z-型CD-ee曲线。据此推测,共聚集体中meso-DboTar的加入可诱导形成偏向由meso-DboTar主导的共聚集体,meso-DboTar作为“将军”而D-DboTar作为“士兵”。测绘CD-ee关系曲线时,低ee值处形成的共聚集体因外消旋体的稳定作用,更有利于非螺旋取向的堆叠,与meso-DboTar诱导形成的聚集体性质相近,因此在外消旋体和内消旋体的共同作用下,表现出更为微弱的CD信号,低ee值区间CD信号变化率较小;高ee值处则不存在外消旋体的稳定作用,使得CD信号在高ee值处变化率更大,整体呈现反Z-型CD-ee相关。

Hirose等^[19]曾报道手性二苯甲酰酒石酸以Newman投影式结构存在于溶液中(图S12)。Shinkai等^[20]据

此计算推导了对映体二苯甲酰酒石酸与PBIEtGua的结合模式。由于对映体DboTar分子中两个苯环和两个羧基处于分子两端,与PBIEtGua结合后,对映体DboTar的两个苯环位于茚酰亚胺长轴方向,且与茚平面正交。meso-DboTar两个羧酸的位置处于同侧,推测与PBIEtGua结合后两个苯环的朝向偏离茚环长轴方向,形成H-型聚集体时,两个PBIEtGua/meso-DboTar结合物中的茚环朝向两个方向,空间位阻较小。溶液中形成共聚集体时,由于两个PBIEtGua/meso-DboTar结合物聚集时,茚环的长轴方向上空间位阻小, PBIEtGua/D-DboTar可通过在两个PBIEtGua/meso-DboTar结合物中嵌入的方式共聚集。

动态光散射实验表明(图S13),对映体与内消旋体二苯甲酰酒石酸诱导的聚集体或共聚集体粒径均在700~1100 nm之间,且粒径分布较宽,不同摩尔分数的内消旋体的引入并未引起聚集体粒径的规律性变化。扫描电子显微镜观察表明(图S14),对映体和内消旋体二苯甲酰酒石酸诱导形成的聚集体均呈颗粒状,局部发生进一步堆积成为块状;内消旋体摩尔分数为50%时,共聚集体形貌与内消旋体诱导的聚集体的类似。

4 结论

以二苯甲酰酒石酸为客体、分子两端取代以胍基的茚酰亚胺衍生物为主体,通过引入内消旋二苯甲酰酒石酸,成功地构建了呈现反Z-型CD-ee相关的超分子聚集体。与传统的“将军与士兵”法则实验现象相反,聚集体CD与非手性meso-DboTar摩尔分数的关系曲线呈凹型。对映体二苯甲酰酒石酸诱导的茚酰亚胺聚集体的CD-ee曲线呈Z-型,表现为手性放大;引入内消旋二苯甲酰酒石酸后,其与对映体二苯甲酰酒石酸混合物中后者摩尔分数高于40%时,诱导茚酰亚胺形成共聚集体,CD-ee呈反Z-型相关。对映体和内消旋二苯甲酰酒石酸各自诱导的茚酰亚胺聚集体结构和稳定性相近,混合后并不发生共聚集,CD-ee呈Z-型相关,与对映体二苯甲酰酒石酸诱导的茚酰亚胺聚集体的CD-ee曲线相近。因此,我们给出了一种内消旋体主导聚集体之CD-ee呈反Z(S)-相关的方法。结合其他相关实验观察^[21],该途径似具有一定的可推广性,或可为发展结构多样性的反Z(S)-型CD-ee相关的手性超分子聚集体并理解其机制提供实验基础。

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.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.

参考文献

- 1 Green MM, Garetz BA, Munoz B, Chang HP, Hoke S, Cooks RG. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 4181–4182
- 2 Toyofuku K, Alam M, Tsuda A, Fujita N, Sakamoto S, Yamaguchi K, Aida T. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 6476–6480
- 3 Roche C, Sun HJ, Leowanawat P, Araoka F, Partridge BE, Peterca M, Wilson DA, Prendergast ME, Heiney PA, Graf R, Spiess HW, Zeng X, Ungar G, Percec V. *Nat Chem*, 2015, 8: 80–89
- 4 Kumar J, Tsumatori H, Yuasa J, Kawai T, Nakashima T. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 5943–5947
- 5 Palmans A, Meijer E. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 8948–8968
- 6 Smulders MMJ, Filot IAW, Leenders JMA, van der Schoot P, Palmans ARA, Schenning APHJ, Meijer EW. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 611–619
- 7 Herrera BT, Pilicer SL, Anslyn EV, Joyce LA, Wolf C. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 10385–10401
- 8 Wu X, Chen XX, Song BN, Huang YJ, Li Z, Chen Z, James TD, Jiang YB. *Chem Eur J*, 2014, 20: 11793–11799
- 9 Chen XX, Lin XY, Wu X, Gale PA, Anslyn EV, Jiang YB. *J Org Chem*, 2019, 84: 14587–14592
- 10 Roy B, Noguchi T, Yoshihara D, Tsuchiya Y, Dawn A, Shinkai S. *Org Biomol Chem*, 2014, 12: 561–565
- 11 Stepanenko V, Li XQ, Gershberg J, Würthner F. *Chem Eur J*, 2013, 19: 4176–4183
- 12 Samanta S, Chaudhuri D. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 3427–3432
- 13 Helmich F, Smulders MMJ, Lee CC, Schenning APHJ, Meijer EW. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12238–12246
- 14 Anderson TW, Sanders JKM, Pantoş GD. *Org Biomol Chem*, 2010, 8: 4274–4280
- 15 Karunakaran SC, Cafferty BJ, Weigert-Muñoz A, Schuster GB, Hud NV. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 1453–1457
- 16 Marty R, Frauenrath H, Helbing J. *J Phys Chem B*, 2014, 118: 11152–11160
- 17 van Gestel J. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 4365–4370
- 18 Wilson AJ, van Gestel J, Sijbesma RP, Meijer EW. *Chem Commun*, 2006, 42: 4404–4406
- 19 Kodama K, Sekine E, Hirose T. *Chem Eur J*, 2011, 17: 11527–11534
- 20 Roy B, Noguchi T, Tsuchiya Y, Yoshihara D, Yamamoto T, Shinkai S. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 2310–2318
- 21 Lin XY. Chiral Aggregation and Chemical Sensing Based on Peryleneisimide Dyes. *Dissertation for Master's Degree*. Xiamen: Xiamen University, 2019. 59–94

Negative nonlinear CD-*ee* dependence in dibenzoyltartaric acid induced aggregates of perylenebisimide

Yuebo Yu, Xiaoyan Lin, Xuanxuan Chen, Xiaosheng Yan, Yun-Bao Jiang*

The MOE Key Laboratory of Spectrochemical Analysis and Instrumentation, and iChEM, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

*Corresponding author (email: ybjiang@xmu.edu.cn)

Abstract: Supramolecular chirality of aggregates can be described in terms of the CD signals of the aggregates as a function of the enantiomeric excess of the chiral building block or chiral inducer. While many examples have been reported that show a positive nonlinear CD-*ee* relationship, indicating chiral amplification, the negative nonlinear dependence has rarely been observed. We recently proposed to build such supramolecular aggregates by using the mesomer of the enantiomeric inducers. Indeed we found that in the presence of enantiomeric dibenzoyltartaric acids (DboTar), achiral perylenebisimide (PBI) dye equipped with two terminal guanidinium groups in alkaline aqueous buffer solution is induced to form chiral supramolecular aggregates, *via* the known guanidinium-carboxylate salt bridge, that show a positive nonlinear CD-*ee* relationship, and is turned into negatively nonlinear when 40% or more molar fraction of *meso*-DboTar was introduced. Absorption and CD spectral titrations suggest that the aggregates led by enantiomers and by mesomer are similar in terms of the supramolecular structure and stability, and when the two kinds of aggregates are mixed no molecular exchange occurs between them. Fluorescence spectral traces of the aggregates show that the mesomer is more powerful in inducing the aggregation of the PBI dyes, and thus dominates the aggregation. Our findings that the mesomer of the enantiomeric inducer could lead to aggregates to exhibit a negative nonlinear CD-*ee* relationship provide a promising approach to such supramolecular aggregates, which could be of significance for better insight into the mechanism leading to the negative nonlinear dependence and eventually a comprehensive understanding of the supramolecular chirality.

Keywords: supramolecular chirality, negative nonlinear dependence, CD-*ee* relationship, mesomer, perylenebisimide

doi: [10.1360/SSC-2020-0124](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0124)