

## 基于斜塔芳烃的晶体工程研究

吴佳睿, 吴庚辛, 王艳, 杨英威\*

吉林大学化学学院, 长春 130012

**摘要:** 凭借固有的分子识别和络合能力, 大环主体分子一直是超分子化学研究所依赖的重要工具, 同时也大力地推动了现代超分子化学的蓬勃发展并从基础研究走向实际应用。斜塔芳烃做为一类新型芳烃大环受体具有易溶解、易结晶、良好的骨架柔性和主客体化学性质等特点和优势, 自其诞生以来便在晶体工程和相关研究领域得到广泛应用和发展。本文将从晶体工程角度出发来介绍若干有关斜塔芳烃的应用研究实例, 重点突出结构与功能之间的内在关联, 以期提高学生对于晶体化学及其交叉学科的学习兴趣和内在驱动力。

**关键词:** 晶体工程; 超分子化学; 大环化学; 主客体化学

**中图分类号:** G64; O6

## Crystal Engineering Based on Leaning Towerarenes

Jiarui Wu, Gengxin Wu, Yan Wang, Yingwei Yang \*

College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China.

**Abstract:** Macrocyclic receptors have served as the principal tools of supramolecular chemistry because of their innate molecular recognition and complexation capabilities. They have also increased research interest in modern supramolecular chemistry because of their practical applications. Leaning towerarenes, a new family of synthetic macrocycles, have various applications in crystal engineering and other related fields owing to their excellent solubility and crystallization, flexible backbone, and superior host-guest properties. In this paper, we summarize the applications of leaning towerarenes from the perspective of crystal engineering. Particular attention is paid to the correlation between their structural features and supramolecular functions. We hope this will stimulate students' interest in crystal chemistry and beyond.

**Key Words:** Crystal engineering; Supramolecular chemistry; Macrocyclic chemistry; Host-guest chemistry

大环受体分子作为超分子功能体系中的核心构筑单元是主客体化学以及超分子化学发展历程中不可或缺的重要组成部分, 同时现代超分子化学的快速发展也得益于一系列结构新颖、性质优异的大环受体分子被相继合成和报道<sup>[1-5]</sup>。据不完全统计, 大环受体分子或以大环受体作为主要分子基础的功能材料已被广泛应用于诸如分子识别、分子机器、传感检测、药物控释、气体吸附等基础或应用研究领域, 大力地推动了有机化学、晶体化学、材料科学、生物医学、环境科学以及超分子化学等多学科领域的协同发展与融合创新<sup>[6-11]</sup>。

2008年, 日本化学家Ogoshi教授课题组首次合成并报道了一种新型大环芳烃受体, 并根据其对称的刚性柱状结构而将其命名为“柱芳烃”<sup>[1-14]</sup>。柱芳烃作为较年轻的一代明星超分子大环具有易

收稿: 2023-04-04; 录用: 2023-06-05; 网络发表: 2023-07-12

\*通讯作者, Email: ywyang@jlu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金青年项目(22201096); 国家自然科学基金面上项目(52173200); 中国博士后科学基金博新计划项目(BX2021112)

合成、易后修饰、预组织的富电子空腔结构以及可预测的主客体化学性质等优点，同时基于柱芳烃的超分子化学与材料在过去的十余年时间里也创造了现象级的研究热点，受到了科学界的广泛关注和报道。尽管有关柱芳烃的合成方法学、主客体化学以及多样性应用探索被广泛研究和报道，我们仍然能够总结出若干伴随柱芳烃化学快速发展而出现的科学问题和挑战。例如，柱[6]芳烃相比于柱[5]芳烃拥有更大的空腔尺寸以及结构自适应能力，但其合成产率往往较低，且分离过程繁琐耗时<sup>[15]</sup>。此外，如何通过分子结构的去对称性来间接提高柱芳烃分子骨架柔性、空腔自适应能力以及主客体化学表现仍是柱芳烃化学研究中的难点和瓶颈所在。

为了解决以上问题，我们在2018年首次设计合成并报道了一种新型大环芳烃受体，并根据其晶体结构中所展现出的倾斜分子构象以及类似于比萨斜塔分子堆积模式而将其命名为“斜柱[6]芳烃”或“斜塔芳烃”<sup>[16]</sup>。斜塔芳烃既可以被看作一类全新的大环芳烃受体，同时也可以被视作一种结构精简的“退功能化”柱[6]芳烃衍生物(图1)。相比较于传统柱[6]芳烃，斜塔芳烃具有更高的分子骨架柔性以及空腔自适应能力，同时由于结构的精简，使得其拥有较低的空腔 $\pi$ 电子密度以及更佳的阴离子识别表现。此外，斜塔芳烃的晶体结构还为传统柱芳烃维系柱状和刚性结构的本质提供了更为简单和直观的解释。本文将重点阐述斜塔芳烃近年来在晶体化学和晶体材料领域所取得的若干研究进展，重点突出斜塔芳烃晶体结构和宏观超分子功能之间的“构效关系”，以此培养学生对晶体化学、大环化学以及超分子化学等前沿交叉学科的学习兴趣。

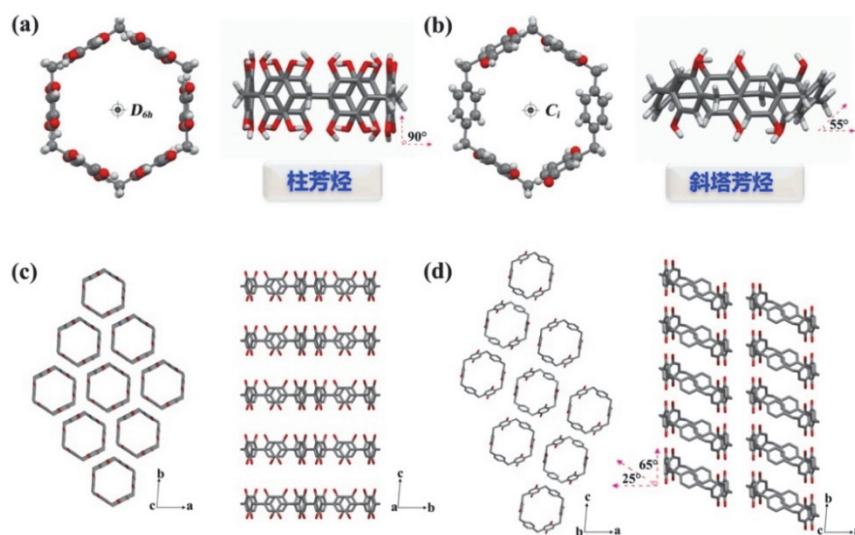


图1 斜塔芳烃与传统柱芳烃的晶体结构对比

- (a) 柱芳烃晶体结构；(b) 斜塔芳烃晶体结构；(c) 柱芳烃晶体结构中分子的堆积模式；  
(d) 斜塔芳烃晶体结构中分子的堆积模式

## 1 斜塔芳烃与柱[6]芳烃的晶体结构对比

可用于X射线单晶衍射的斜塔芳烃单晶可通过缓慢挥发斜塔芳烃的丙酮溶液来得到。通过与传统柱[6]芳烃的晶体结构进行对比，可以发现柱[6]芳烃的六个成环单元均为1,4-位取代亚苯基单元，且每个单元均垂直于其6个桥联碳原子连接而得到的基准平面，总体呈现出高度对称的柱型分子构象(图1a)。而斜塔芳烃的分子结构中存在一对未取代的亚苯基单元，晶体结构表明两个非取代成环单元与桥连碳原子平面呈现出 $55^\circ$ 夹角，总体展现出高度倾斜的分子构象(图1b)。与此同时，相比于传统柱[6]芳烃的 $D_{6h}$ 分子对称性，斜塔芳烃的分子对称性则降低为 $C_i$ 。有趣的是，通过观察柱[6]芳烃和斜塔芳烃在晶体中的堆积模式，我们发现两种大环均采用了类似的边对边层状堆叠，且分别延 $c$ 轴和 $b$ 轴方向展现出了无限的一维分子孔道结构(图1c和1d)。不同的是，相较于柱[6]芳烃的垂直柱状堆积

模式，由于斜塔芳烃分子构象的倾斜使其柱状堆积呈现出约25°的倾斜角，因此可形象地将该种堆积模式描述为斜塔堆积。

## 2 基于斜塔芳烃的非多孔自适应晶体

非多孔自适应晶体是由浙江大学黄飞鹤教授研究团队首次提出并定义的一类新型大环晶态吸附材料<sup>[17]</sup>。与传统的多孔吸附材料不同，该类材料在初始状态下呈非多孔状，但其自身固有的可用于络合其他小分子的孔道结构可被特定的优势客体分子所诱导打开，并同时伴随对该客体的吸附络合行为。凭此特点，非多孔自适应晶体在重要碳氢化合物的高选择性、高精度式吸附分离中得到广泛应用。

凭借斜塔芳烃优异的结构柔性和主客体化学表现，我们通过将乙基取代的斜塔芳烃(简称为“乙基斜塔”)进行重结晶、加热活化等方法获得了首个基于斜塔芳烃的非多孔自适应性晶体材料，并成功将其应用于卤代烷位置异构体的选择性吸附分离(图2a)<sup>[18]</sup>。实验表明，该晶体材料可以通过固体-蒸气接触吸附的方式将1-溴丙烷、1-溴丁烷以及1-溴戊烷从它们的2-取代位置异构体中以89.6%、93.8%和96.3%的纯度进行吸附分离(图2b)。晶体结构分析表明，这种选择性吸附的本质主要来源于乙基斜塔与1-溴代烷和2-溴代烷之间不同的晶体相-客体结合模式及其热力学稳定性差异(图2c)。通过观察乙基斜塔和1-溴代烷之间的主客体单晶结构我们可以发现，1-溴代烷分子通过C-H... $\pi$ 相互作用络合于两个相邻的乙基斜塔夹层之间，同时乙基斜塔的空腔被自身的取代基所占据。与前者不同，乙基斜塔在与2-溴代烷的主客体络合单晶结构中呈现出歪曲的柱状结构，而2-溴代烷通过微弱的C-H... $\pi$ 和C-H...O相互作用存在于部分的乙基斜塔空腔内部(空腔占有率约为73%)。

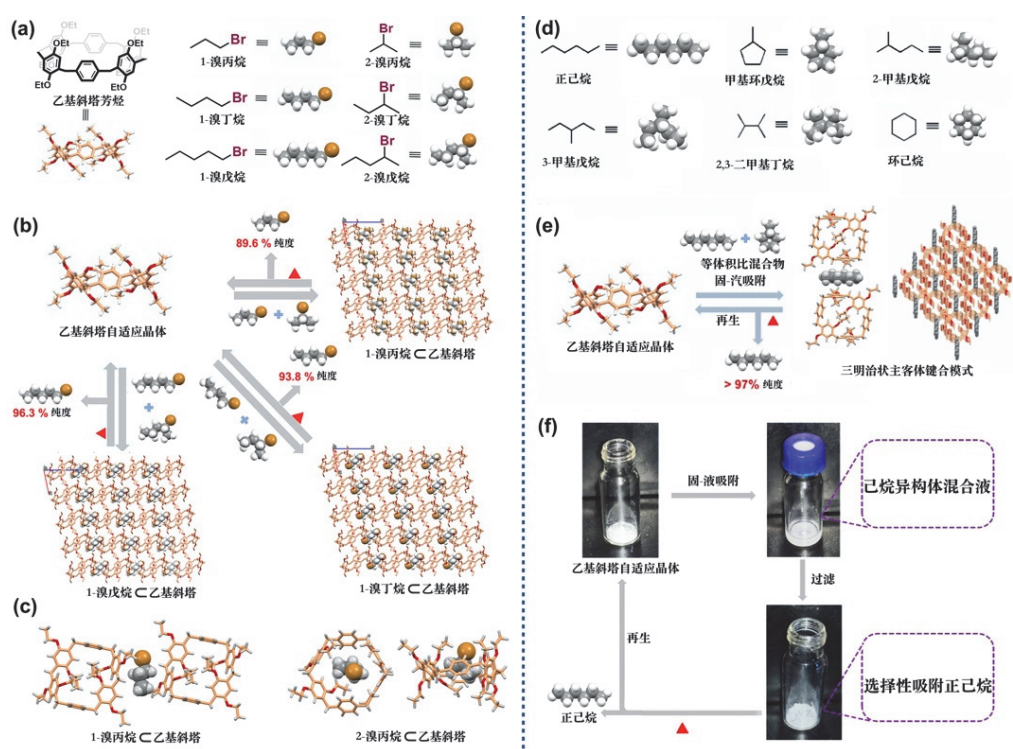


图2 基于斜塔芳烃的非多孔自适应晶体用于分子的吸附与分离

- (a) 乙基斜塔芳烃、1-/2-溴丙烷、1-/2-溴丁烷以及1-/2-溴戊烷的化学结构；(b) 基于乙基斜塔芳烃的自适应性晶体材料用于分离1-溴代烷/2-溴代烷混合体系的示意图；(c) 乙基斜塔芳烃与1-溴丙烷和2-溴丙烷所形成的主客体络合单晶结构对比；(d) 正己烷、甲基环戊烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷以及环己烷的化学结构；(e) 乙基斜塔芳烃自适应晶体用于分离正己烷和甲基环戊烷混合蒸气；(f) 乙基斜塔芳烃自适应晶体用于分离己烷异构体混合液

基于以上工作基础,我们还利用乙基斜塔非多孔自适应晶体实现了对己烷异构体混合体系的选择性吸附与分离应用(图2d)<sup>[19]</sup>。实验证明,无论是通过绝对无损的固体-蒸气吸附(图2e),还是高效率的固体-溶液吸附(图2f),该晶体材料均可选择性地从等体积比的己烷异构体混合物中将正己烷分子进行吸附分离。此外,该晶体材料还表现出制备简单、化学/热稳定性好,溶液加工性好、重复利用性高等特征及优势,意味着斜塔芳烃自适应性晶体作为一种新生吸附分离材料将会在工业上重要有机化合物的吸附与分离方面展现出良好的应用前景。

### 3 基于斜塔芳烃的电荷转移晶体

凭借在有机光电材料、铁电材料以及传感材料等诸多领域的应用潜质,有关大环受体分子的电荷转移晶体研究在过去的十年时间里得到了科学界的广泛关注和报道<sup>[8]</sup>。然而,开发新的策略和方法以调控大环主客体络合体系中供-受体单元间的电荷转移相互作用强度仍是该领域中极具挑战的研究热点和难点之一。近期,我们提出了一种可有效增强斜塔芳烃晶体相主客体电荷转移相互作用的新策略<sup>[20]</sup>。实验表明,乙基斜塔可与缺电子芳香类客体对二硝基苯、1,5-二氟-2,4-二硝基苯以及对硝基苯腈通过微弱的分子间电荷转移相互作用形成主客体络合单晶结构。有趣的是,通过改变乙基斜塔原有的单一对位单体桥连成环模式为对位-间位混合桥连成环模式的异构体形式(可简称为“异乙基斜塔”),其晶体相主客体电荷转移相互作用可被显著提高(图3a)。X射线单晶衍射以及理论计算等手段协同证明,相比于乙基斜塔,异乙基斜塔展现出的更为优异的晶体相主客体电荷转移性质主要源于其扁平的空腔结构与芳香客体之间更好的尺寸匹配效应以及供-受体单元之间有利的面对面 $\pi\cdots\pi$ 相互作用(图3b)。该工作不仅对斜塔芳烃晶相主客体化学应用开发带来一定的指导意义,且有望为超分子电荷转移晶体材料在有机电子学、有机光伏等诸多领域的发展提供新的启示和突破口。

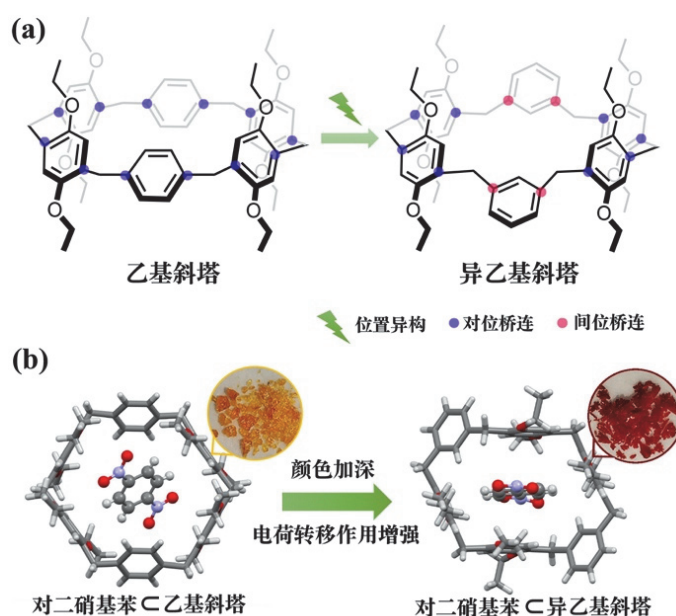


图3 (a) 斜塔芳烃及其位置异构体异斜塔芳烃的化学结构式对比;  
(b) 斜塔芳烃和异斜塔芳烃与对二硝基苯形成的主客体电荷转移共晶结构对比

### 4 结语

本文总结了新型大环芳烃受体斜塔芳烃在晶体工程领域所取得的若干研究进展,主要包括斜塔芳烃的晶体结构特征分析及其与传统柱芳烃的晶体结构比较,同时介绍了有关斜塔芳烃的自适应晶

体材料在有机化合物吸附与分离中的应用探索以及基于斜塔芳烃的电荷转移主客体共晶研究。从晶体工程角度出发，重点突出斜塔芳烃结构与功能之间的内在关联，以趣味科普的知识讲解方式提高学生对大环化学、超分子化学、有机化学特别是晶体化学的学习兴趣和内在驱动力。同时，也坚信斜塔芳烃作为一类新兴超分子受体必将在更为广阔的基础和应用研究领域取得重要突破。

## 参 考 文 献

- [1] Wu, J. R.; Yang, Y. W. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1533.
- [2] Wu, J. R.; Wu, G.; Yang, Y. W. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 3191.
- [3] Liu, Z.; Nalluri, S. K. M.; Stoddart, J. F. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2459.
- [4] Zhang, Z. Y.; Li, C. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 916.
- [5] Wu, J. R.; Cai, Z.; Wu, G.; Dai, D.; Liu, Y. Q.; Yang, Y. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 20395.
- [6] Wu, J. R.; Yang, Y. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1690.
- [7] Wu, J. R.; Yang, Y. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12280.
- [8] Wu, J. R.; Wu, G.; Li, D.; Yang, Y. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202218142.
- [9] Wu, J. R.; Wu, G.; Li, D.; Dai, D.; Yang, Y. W. *Sci. Adv.* **2022**, *8*, eabo2255.
- [10] Yu, G.; Jie, K.; Huang, F. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7240.
- [11] Qu, D. H.; Wang, Q. C.; Zhang, Q. W.; Ma, X.; Tian, H. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7543.
- [12] Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.-a.; Nakamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5022.
- [13] Ohtani, S.; Kato, K.; Fa, S.; Ogoshi, T. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *462*, 214503.
- [14] Lou, X. Y.; Yang, Y. W. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2003263.
- [15] Ogoshi, T.; Yamagishi, T.-A.; Nakamoto, Y. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7937.
- [16] Wu, J. R.; Mu, A. U.; Li, B.; Wang, C. Y.; Fang, L.; Yang, Y. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9853.
- [17] Jie, K.; Zhou, Y.; Li, E.; Huang, F. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2064.
- [18] Wu, J. R.; Li, B.; Yang, Y. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 2251.
- [19] Wu, J. R.; Yang, Y. W. *CCS Chem.* **2021**, *3*, 836.
- [20] Wu, J. R.; Li, D.; Wu, G.; Li, M. H.; Yang, Y. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202210579.