

环三藜芦烃的分子识别与组装

史艳艳, 于金涛, 黄志镗, 郑企雨*

中国科学院化学研究所, 分子识别与功能重点实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100190

* 通讯作者, E-mail: zhengqy@iccas.ac.cn

收稿日期: 2008-11-30; 接受日期: 2008-12-28

摘要 环三藜芦烃是一类基于藜芦醚与甲醛缩聚物的大环主体分子, 其具有独特的 C_3 对称结构和刚性的富电子空腔, 在超分子化学、材料科学等方面具有潜在的应用价值, 受到人们越来越多的重视. 本文主要概述了近年来环三藜芦烃及其衍生物在分子识别与超分子组装方面的一些研究进展.

关键词

环三藜芦烃(CTV)
主体化合物
分子识别
分子组装
超分子化学

1 引言

超分子化学作为化学发展的前沿学科, 40 年来保持着旺盛的发展势头^[1-5]. 人工合成大环主体化合物及其分子识别一直是超分子化学研究的基础和重点. 各种主体分子的相继出现及研究推动着超分子化学向前发展, 并与其他学科高度交叉. 它为生物体内的复杂结构和过程提供重要模型, 为材料、医学等实际应用提供功能分子. 超分子化学的主体分子包括冠醚(crown ether)和穴醚(cryptand)^[6,7]、球瓃(spherand)^[8]、环糊精(cyclodextrin)^[9-11]、环番(cyclophane)^[12,13]、杯芳烃(calixarene)^[14-16]和葫芦脲(cucurbituril)^[17,18]等. 其中通过酚醛缩合而得的大环环芳烃类分子的研究更是取得了丰硕的成果, 成为分子识别组装领域最被化学家青睐的主体化合物之一. 它们主要包括苯酚与甲醛缩合而得的四聚体或多聚体杯芳烃、雷琐酚与各种醛缩合而得的四聚体雷琐酚杯芳烃(resorcinarene)、以及藜芦醚与甲醛缩合而得的三聚体环三藜芦烃(cyclotrimeratrylene, CTV)^[19](图 1). 相对于前两者而言, 环三藜芦烃的研究较少, 但也取得了一些有特色的结果. 本文将主要综述环三藜芦烃近年来的一些研究进展, 特别是其在分子

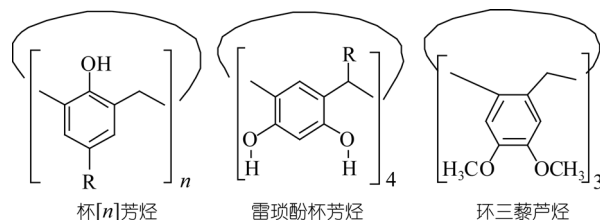


图 1 酚醛缩合型大环主体化合物

识别与组装方面的研究成果.

对环三藜芦烃的研究起源于 1915 年, Robinson 报道了酸催化的藜芦醇聚合或藜芦醚与甲醛的聚合反应可高产率地得到了一个固体化合物^[20]. 而直到 1963-1965 年间, 才由 Lindsey^[21]等小组将其结构确定为三聚体, Lindsey 将其命名为环三藜芦烃(cyclotrimeratrylene).

环三藜芦烃存在两种稳定构象: 王冠型构象(crown)和马鞍型构象(saddle). 王冠型构象较为稳定, 马鞍型构象比王冠型构象的能量高出 $12\sim 16\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此直到 2004 年 Zimmermann 才通过快速淬灭高温熔融 CTV 得到其马鞍型构象^[22]. 通过 XRD 结构分析可知, 王冠型构象的分子是一种锥形的、金字塔形状

的分子, 具有相对刚性的富电子空腔(图 2). 上沿六个氧原子形成的平面三角形的边长为 8.8 Å, 该三角形所在平面到下沿三个亚甲基所形成平面的距离为 3.3 Å. 环三藜芦烃上沿的两个甲氧基可以分别转变成不同的官能团, 生成 C_3 对称分子, 根据旋转方式的不同可分为 P 型和 M 型两种对映异构的分子. 环三藜芦烃中的芳环能够绕桥连亚甲基所在平面翻转, 从而 P 型和 M 型异构体能互相转化. 翻转能垒为 26.5 kcal·mol⁻¹, 在 0°C、20°C、100°C 溶液中消旋化的半衰期($t_{1/2}$)分别为 3 年、1 个月和数分钟^[23](图 3).

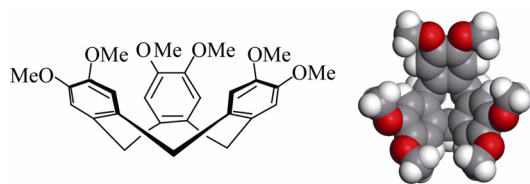


图 2 CTV 的分子结构

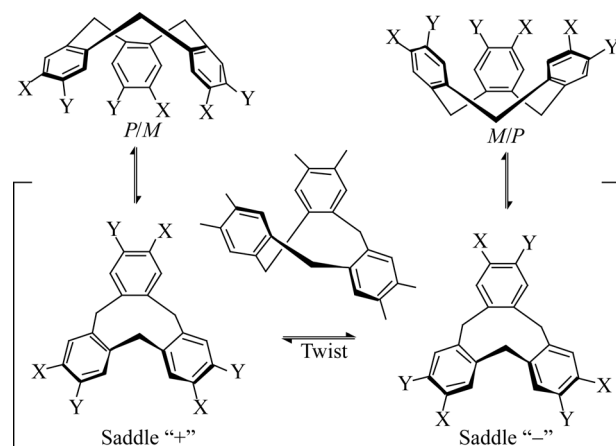


图 3 环三藜芦烃构象翻转示意图

2 环三藜芦烃及其衍生物的合成方法

环三藜芦烃及其衍生物的合成路线主要有两条: 路线一由藜芦醚与甲醛在酸性溶液中反应, 可以得到 C_1 和 C_3 两种对称性的产物; 路线二由藜芦醇在酸性条件下直接缩合得到 C_3 对称性产物(图 4). 此外也可采用逐步合成法, 经二苯甲烷中间体与藜芦醚缩合可获得特定位置取代的环三藜芦烃.

化合物 1~7 为目前基于环三藜芦烃骨架的最主要母体分子^[24-30], 由这些分子出发可以合成一系列的环三藜芦烃衍生物(图 5). 特别是通过引入特

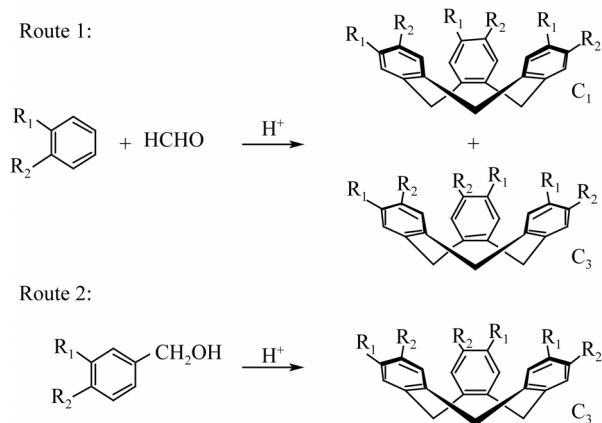


图 4 环三藜芦烃及其衍生物合成路线

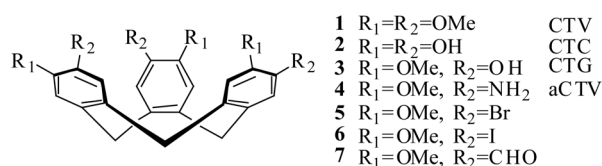


图 5 基于环三藜芦烃骨架的母体分子

定的功能基团, 可以在三维空间上增加对底物的有效键合位点, 从而使环三藜芦烃在分子识别、组装、模拟酶催化等方面发挥更大的作用.

为了增大空腔的富电子性, Cram 将环三藜芦烃 2(cyclotricatechylene, CTC)所有酚羟基跨苯环醚化桥连, 合成了一系列具有更大共轭性和更深空腔的主体分子 8、9、10^[31](图 6). 这些结构一方面提高了客体分子被屏蔽于外界溶剂的程度, 另一方面利用桥连方法使主体分子刚性化, 通过预组织的方式阻止主体分子的自身塌陷.

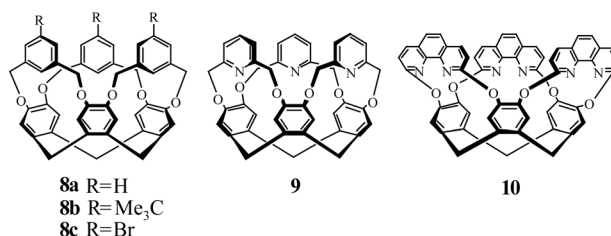


图 6 敞口型空腔拓展的环三藜芦烃主体分子

化合物 3(cyclotriguaiacyclene, CTG)是环三藜芦烃中最常用的母体分子之一, 含有三个可以容易衍生化的酚羟基. 由其出发, 通过酚羟基的醚化反应可与三官能团的片段相连, 合成在环三藜芦烃母体上

“盖帽”的各种具有更大空腔结构的主体分子, 如大环中空穴状物(speleand) CTV-[18]-N₃O₃ **11**^[32], 准穴番(hemicryptophane)**12**、**13**与**14**^[33-35](图7). 其中**12**含有具有催化氧化能力的钒, 可作为潜在的超分子催化剂. 而**14**则是通过Ugi反应一步合成, 提供了合成大环受体的一种新途径.

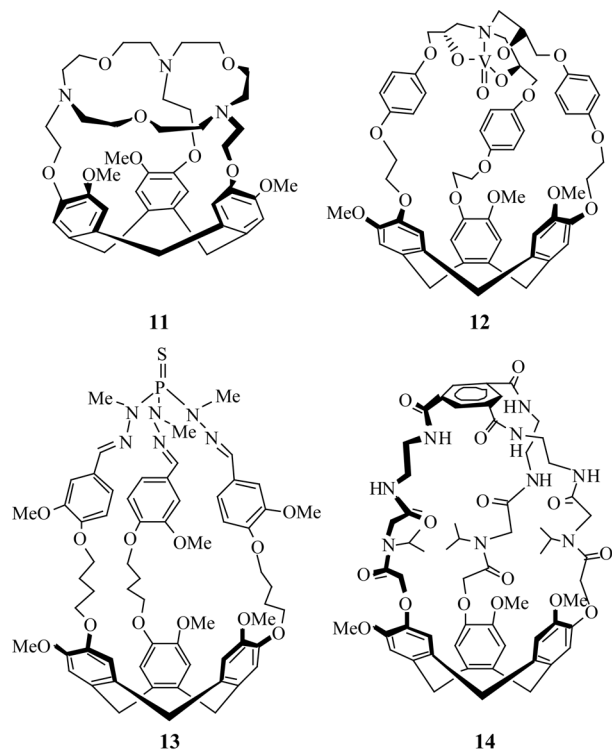


图7 盖帽型穴状环三藜芦烃主体分子

穴番(cryptophanes)是基于环三藜芦烃的一类重要主体分子, 它由两个CTG分子通过三个桥联基团连接而成, 具有更封闭的疏水性空腔, 可包含小的中性亲脂性分子^[36]. 由于CTG自身的C₃对称性, 目前为止合成的穴番有两种, 桥联基团相同时, R, R'以顺(*syn*)或反(*anti*)两种方式排列(图8). 当R=R'时, 反式构型呈D₃对称性, 为手性分子; 顺式构型呈C_{3h}对称性, 为非手性分子. 当R≠R'时, 两种构型均为手性分子.

3 环三藜芦烃及其衍生物的分子识别研究

3.1 环三藜芦烃的分子识别性能

环三藜芦烃的分子识别性能研究最早集中在其

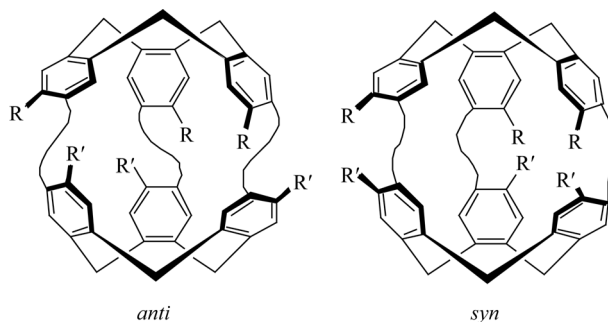


图8 穴番主体分子两种构型

与小分子共结晶形成的溶剂复合物^[37,38]. CTV、CTC可与很多有机溶剂分子和水形成溶剂复合物, 在这些主客体复合物中, 客体分子通常位于CTV或CTC分子间形成的晶格通道中, 主体自身的空腔结构并没有得到有效利用. 客体分子有时也能通过氢键与主体产生相互作用.

CTV空腔的富电子性使得它在包合贫电子的C₆₀、C₇₀方面具有优越的性能. Atwood发现CTV与C₆₀在甲苯中可形成(C₆₀)_{1.5}(CTV)(C₇H₈)_{0.5}^[39]或(C₆₀)(CTV)^[40]. 这两种晶体中主要存在着C₆₀与C₆₀之间的相互作用, 并都含有C₆₀与CTV通过π-π相互作用形成的“ball and socket”特征结构(图9).

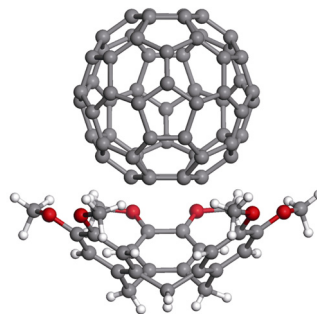


图9 CTV与C₆₀形成的复合物结构

从图9可以看出, CTV的空腔相对C₆₀来说仍然不够大. Nierengarten通过在环三藜芦烃上引入树枝状分子得到空腔扩展的主体分子**15**(图10), 实现了对C₆₀的包合. 随着树枝状分子代数的增加, 主体分子与C₆₀的π-π作用增加, 络合强度也增大($K_{G_1CTV-C_{60}} = 120 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_{G_2CTV-C_{60}} = 200 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_{G_3CTV-C_{60}} =$

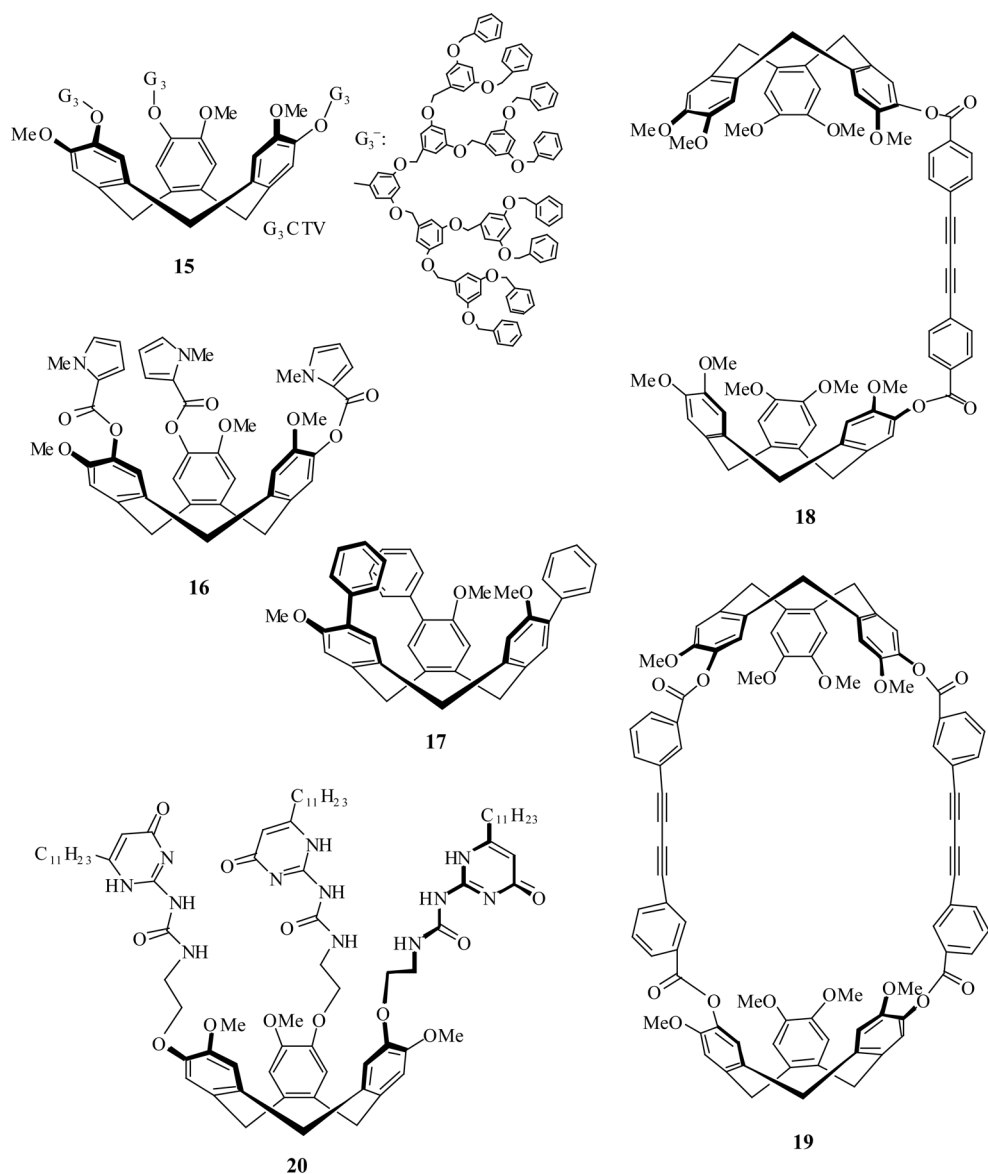


图 10 部分可识别富勒烯的环三藜芦烃衍生物结构

340 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_6$, 298 K)^[41].

Matsubara在环三藜芦烃上引入三个*N*-甲基吡咯得到主体分子 **16**, 对 C_{60} 络合常数高达 $48000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 对 C_{70} 络合常数为 $7700 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 可实现对 C_{60} 的有效包合及分离^[42].

我们最近通过偶联反应, 将芳环直接连接到环三藜芦烃上, 获得了构象更为固定的主体分子 **17**. 荧光光谱测定其与 C_{60} 络合常数为 $64500 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明环三藜芦烃与 C_{60} 之间能形成非常稳定的激发态复合物¹⁾.

通过刚性的基团桥连环三藜芦烃, 可以获得有一定预组织结构的主体分子, 从而有效提高分子识别的能力. Matsubara利用一个芳炔二酯链连接两个环三藜芦烃得到的镊型化合物 **18**, 在苯中对 C_{60} 的络合常数达 $39500 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[43], 而通过两个芳炔二酯链连接两个CTV得到的穴状化合物 **19**则对 C_{70} 有很好的识别性能, 络合常数 $K=26500 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. **19**对 C_{60} 的络合常数 $K=19400 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 这是因为主体分子空腔 $11 \times 15 \text{ \AA}$ 的大小更适合对 C_{70} 的包合^[44].

除了共价桥连的方式外, 氢键组装的稳定的二

1) 于金涛, 黄志镗, 郑企雨. 未发表结果

聚体也可以用来识别富勒烯分子. Mendoza在环三藜芦烃中引入2-脲基4-[1*H*]-嘧啶酮(Upy)得到的主体分子 **20**, 在溶液中可以通过DDAA强氢键作用形成二聚胶囊^[45]. 在C₆₀存在下, 通过固液萃取的方法可以有效地对C₇₀进行富集, 纯度可达97%. **20**与C₇₀、C₆₀形成2:1的络合物稳定常数分别为 $(7.4 \pm 4.5) \times 10^7 \text{ dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ 和 $(1.93 \pm 0.13) \times 10^6 \text{ dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$.

CTV的空腔还可以通过C—H_{carborane}... π 键包合碳硼烷如 $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 等^[46,47]. 其中一些碳硼烷的C—H可以与CTV的芳香环作用, 形成*endo*-型的复合物; 另一些碳硼烷的C—H还可与CTV上的甲氧基通过弱氢键作用, 形成*exo*-型的复合物(图 11). CTV还可与 $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 、C₇₀形成三元复合物, 此时C₇₀被包合在CTV空腔中^[47].

CTV上的甲氧基具有很强的给电子能力, 能与碱金属离子Na⁺、K⁺、Ru⁺和Cs⁺通过静电作用形成超分子组装结构, 大的阴离子如碳硼烷阴离子、(C₇₀)⁻²能被包合在其空腔中^[48-51]. 例如Na⁺存在时, CB₁₁H₆X₆⁻ (X= Cl, Br)通过C—H_{carborane}... π 作用位于CTV的空腔内(图 12, (a)); 而Ru⁺或Cs⁺存在时, CTV空腔被溶剂分子通过C—H... π 作用所占据.

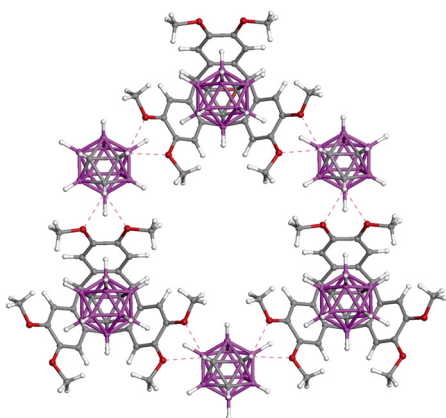


图 11 CTV与 $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 的复合物结构

大的阳离子也能包合在环三藜芦烃的空腔中. 如 $[\text{FeCp}(\text{C}_6\text{H}_5\text{R})]^+$ 通过与CTV的 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用形成有机夹心化合物^[52]. Na⁺与[2,2,2]穴醚配位形成的配合离子作为客体包合在CTV的空腔内, 伴阴离子 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ 或 $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ 则填充在晶格通道中^[53]

(图 12, (b)).

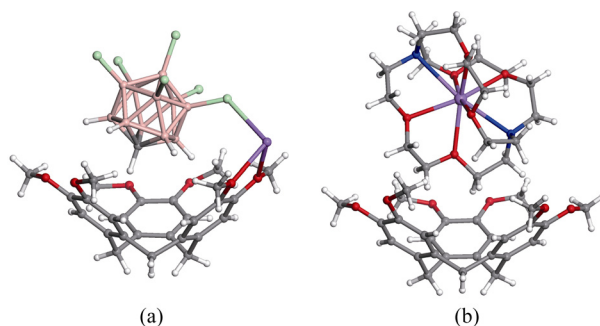


图 12 CTV与碳硼烷阴离子(a)和穴醚阳离子(b)的复合物结构

可以看出, 环三藜芦烃特别是CTV中很强的富电子空腔能通过 $\pi\text{-}\pi$ 、C—H... π 等作用包合中性分子、阳离子和阴离子. 在多种作用方式存在的情况下, CTV的空腔优先包合那些作用强度比较大、接触曲面比较匹配的底物, 其他客体可被填充到晶体的通道之中. 这些被CTV空腔包合的底物通常体积比较大, 这主要出于互补性的要求. 从某种程度上来说, 这样的包合结构有效地实现了在晶体状态下分子的紧密堆积.

CTV的苯环上丰富的 π 电子能与过渡金属形成 π -金属化物^[54-58], 这些有机金属化合物对中性客体和阴离子具有不同程度的识别性能. 如 $[\{\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CHMe}_2)\}_2(\eta^6\text{:}\eta^6\text{-CTV})]^{4+}$ **21**在水液中大量Cl⁻、NO₃⁻、CF₃SO₃⁻、SO₄²⁻、ClO₄⁻存在的情况下对^{99m}TcO₄⁻和¹⁸⁸ReO₄⁻仍有很好的选择性识别能力, 晶体结构揭示CTV刚性的空腔与大的阴离子互补性较好^[54]. 环三藜芦烃 π -金属化物的客体位于CTV空腔内, 与过渡金属中心靠近, 而过渡金属可催化氧化还原反应, 因此它们可作为潜在的氧化还原超分子催化剂.

然而, 环三藜芦烃分子本身的局限性(空腔较小、识别位点少、作用方式单一)使得它的应用范围有限. 通过引入丰富多彩的官能团, 可让环三藜芦烃具有更多的性能(图 13).

Menger合成的含6个长脂肪链羧酸的环三藜芦烃衍生物 **22**在水液中形成胶束, 可包合水溶性的苯酚蓝染料(dye phenol blue)、萘、胆固醇及对硝基苯丁

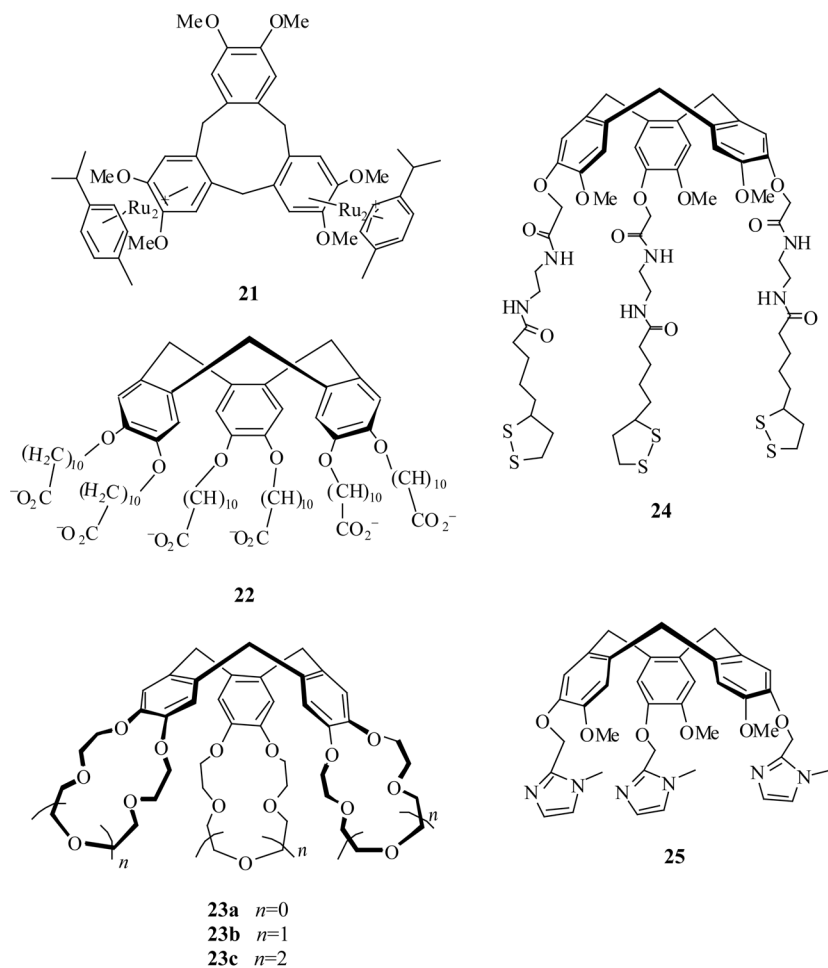


图 13 一些功能化的环三藜芦烃衍生物结构

酸酯等有机分子^[59].

Akabori合成的含有冠醚环的环三藜芦烃衍生物 **23** 可识别金属离子^[60]. **23a**对碱金属、碱土金属及其他二价金属离子的萃取能力很小或没有, 而 **23c**对碱金属(Li除外)离子、碱土金属离子、 Ag^+ 、 Tl^+ 显示出很好的萃取性能.

Echegoyen合成了一个含有多个酰胺基的衍生物 **24**, 在金的表面实现单分子层自组装. 不论是溶液中还是在表面上, **24** 对 AcO^- 具有高选择性识别的性能, 而对 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 却无响应性, 从而发展了一种有效地单分子层组装的阴离子传感系统^[61].

我们将N-甲基咪唑引入到环三藜芦烃中, 合成了可以识别有机阳离子的主体分子 **25**. 核磁共振波

谱滴定的结果表明, 在非质子溶剂中, **25** 能有效包含有机铵离子如氨基酸酯的盐酸盐, 并对含有芳香环的有机铵离子识别性能最好, 其识别的作用方式除了咪唑氮原子与底物的N—H形成氢键外, 可能还包括环三藜芦烃空腔与底物芳环间的弱相互作用¹⁾.

3.2 穴番的分子识别性能

将两个环三藜芦烃桥连或者环三藜芦烃与冠醚、杯芳烃等大环分子通过共价键相连, 可获得多识别位点的穴状大环分子. 其不仅有效地拓展了环三藜芦烃自身的空腔大小、丰富了识别时的作用方式, 而且这样的结构较为封闭, 预组织性好, 在识别特定的底物时表现出很强的络合能力.

1) 史艳艳, 黄志镗, 郑企雨. 未发表结果

大环空穴主体分子(speleand) CTV-[18]-N₃O₃ **11**中具有疏水性的环三藜芦烃空腔和亲水性的氮杂冠醚环。环三藜芦烃空腔可以通过C—H... π 等作用包含烷基,单冠环与铵离子可形成氢键,两者结合可以有效识别RNH₃⁺。当R为CH₃时,R位于主体分子内部;当比CH₃大时,因尺寸不匹配,R位于主体分子外部^[32]。

半穴番**13**的空穴可包含中性和带电荷的客体分子,在晶体中,一个甲苯分子能通过范德华力和C—H... π 作用包含在空腔中^[34]。

两个环三藜芦烃通过共价键相连的穴番在分子识别方面表现出独特的性能(图 14)。Cryptophane-A **26**可以包含甲烷和小的卤代甲烷等^[62]。**26**的空腔由于6个甲氧基的存在窗口较小,阻止了客体分子的进出,二氯甲烷大小的分子不能自由进出,络合能力较低。可能由于较大的疏溶剂作用,在二氯甲烷中,**26**识别甲烷能力强于卤代甲烷。

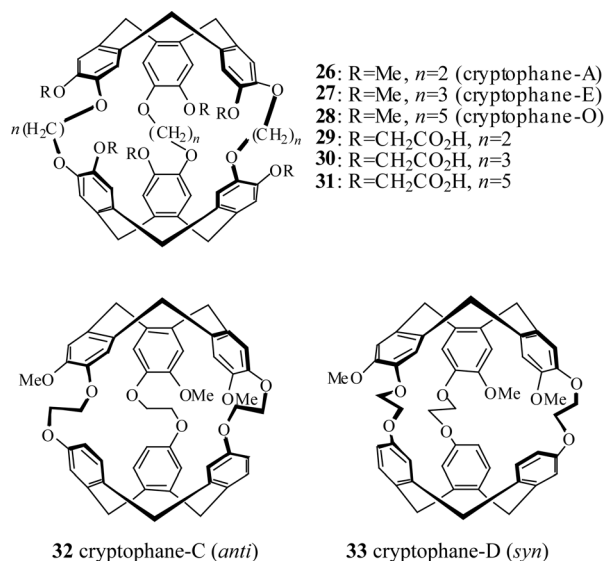


图 14 一些代表性的穴番主体分子

具有更大空腔的cryptophane-E **27**主体分子的空腔能包含较甲烷大的有机分子,如氯仿和异丁烷,这种包含是焓有利而熵不利的^[63,64]。**27**还可识别带正电荷的Me₄N⁺,稳定常数K=225000 dm³·mol⁻¹ [(CDCl₂)₂, 300K],对其他尺寸不匹配的客体如Me₃NH⁺、Me₃NEt⁺、Et₄N⁺识别能力较弱^[65]。可以看出,穴番对

底物的识别除了疏水作用、cation- π 、C—H... π 作用外,主体空腔与客体分子体积的大小匹配是非常关键的。**26**对分子体积约60 Å³的客体分子结合能力强,而**27**更易于结合分子体积约75 Å³的分子。

水溶性的穴番**30**与cryptophane-E **27**有相同的空腔,对不同有机铵盐的识别能力变化趋势也相似。而更大空腔的水溶性穴番**31**则对大体积的铵盐包含能力更强,可用于识别在生命体中具有重要意义的胆碱和乙酰胆碱^[65]。

Holman合成了一个通过间二苯基桥连穴番主体分子,在晶体中可以高强度的包含四氢呋喃分子^[66]。当释放出客体分子时会导致穴番中的一个环三藜芦烃从王冠型构象变为马鞍型构象(图 15)。

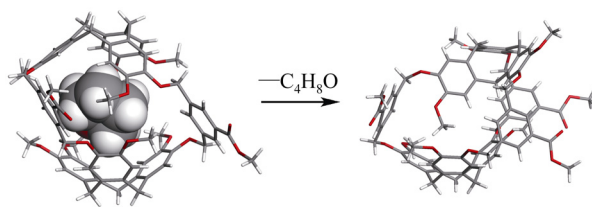


图 15 穴番失去客体后的构象变化

分子动力学模拟^[67-69]和核磁共振波谱^[70]被系统用来研究底物被穴番包含的过程和作用的细节。在匹配的主客体系统中,底物在空腔内自由运动的程度较差,与环三藜芦烃之间的范德化作用有较强的方向性,同时可影响主体分子的构象变化。

单个分子的C₃对称性造成两个CTG所形成的穴番的空腔具有手性^[71,72],此外一个甲基被其他基团取代的cryptophane-A **26**具有C₁对称性^[73],从而可以利用这些手性的主体分子进行手性分子识别的研究。Collet发现(-)-cryptophane-C **32**在识别CHFClBr具有对映选择性,对旋光值为负的CHFClBr包含能力比旋光值为正的强,两者能量差异为1.1 kJ·mol⁻¹^[74]。通过分子动力学计算,[(R)-CHFClBr@(-)-**30**]比[(S)-CHFClBr@(-)-**30**]更稳定,能量差异为0~2.6 kJ·mol⁻¹,因此可以确定CHFClBr的绝对构型为(R)-(-)和(S)-(+)^[75]。

穴番在分子识别方面近年来最突出的研究成果当属对氙(¹²⁹Xe)的识别。超极化的¹²⁹Xe由于非常高

的核磁共振灵敏度和大的化学位移变化, 在生物传感、光学成像方面具有十分重要的功能. Cryptophane-A **26** 在 1,1,2,2-四氯乙烷中对 ^{129}Xe 有很好的络合能力, 形成 1:1 的络合物($K \approx 3000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 293 K)^[76]. 对氙的包合作用与主体分子的空腔大小密切相关, **27**、**30** 由于空腔较大络合常数反而较小. 水溶性穴番主体分子 **29** 可在生物体环境下($\text{pH} > 5$)有效络合氙($K = 6800 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)^[77]. 最近对另一个水溶性穴番的研究证明, 其与氙络合反应常数高达 $3.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (310 K), 并且形成的包合物可稳定存在于人体血浆中^[78]. 目前所发展的穴番- ^{129}Xe 生物传感器或磁共振成像试剂主要是对穴番进行修饰, 增加可以和生物体内大分子的识别位点, 之后通过表征 ^{129}Xe 在体内环境中的信号变化特征来了解生物体的信息, 这方面的研究具有十分重要的实用价值^[79-85].

4 环三藜芦烃的分子组装研究

环三藜芦烃的分子组装主要通过氢键(hydrogen bonding)作用和金属离子配位作用(metal ligand coordination)来实现(图 16).

Mendoza通过强氢键作用形成的环三藜芦烃 **20** 二聚体胶囊实现了 C_{70} 的富集和分离^[45]. 利用带电荷型的氢键进行分子组装也被成功应用于环三藜芦烃体系. 例如环三藜芦烃的含羧基与含胺基衍生物在二甲基亚砜中通过分子间氢键作用形成胶囊状二聚体 **34**, **34**可包含TMS^[86]. 而含三个羧基的环三藜芦烃可与 C_{3v} 对称的杯[6]芳烃三胺形成杂二聚体 **35**, 杯芳烃的空腔和环三藜芦烃的空腔可以分别包含一个中性分子^[87](图 16).

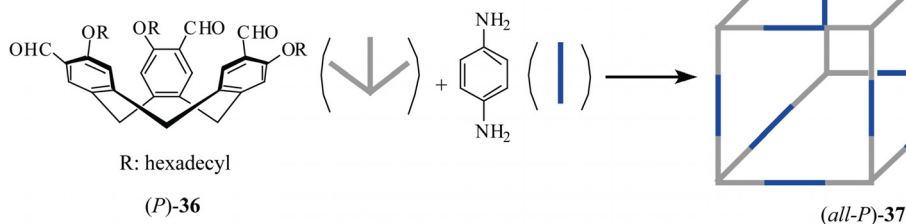


图 17 动态共价组装的手性环三藜芦烃纳米立方格

动态的共价键组装是近年来超分子化学研究的热点之一. 最近Warmuth报道了利用环三藜芦烃的动态共价合成手性的纳米立方格^[30]. 光学纯的环三藜芦烃(P)-**36** 可利用手性 1,2-环己二胺对消旋体进行动力学拆分获得, 由于其 3 个醛基基本成 90° 夹角, 从而通过边导向(edge-directed)的动态共价组装方式得到手性的立方格笼状物 **37**(图 17). 90%的 **37** 由纯的(P)-**36** 构成, 其余 10%为非对映异构体混合物, 含有部分因反应消旋产生的(M)-**36**.

环三藜芦烃这种含 3 个呈 90° 夹角排列的功能基团的特点也被成功地应用于配位键导向的分子组装中. Hardie报道了四个含吡啶基的aCTV衍生物与四个 Ag^+ 配位组装形成的四面体结构 **38**, Ag^+ 占据了四面体的角, 而环三藜芦烃则指向面^[88-90](图 18). 这里环三藜芦烃是通过面导向(face-directed)的组装方式来构筑最终的笼状结构. 组装过程中, 溶剂和配阴离子

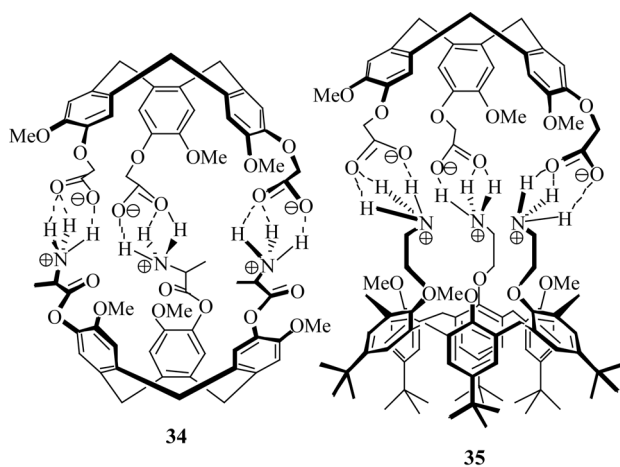


图 16 通过电荷型氢键的环三藜芦烃分子组装

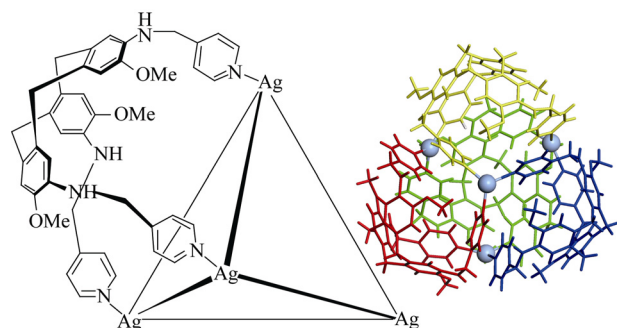


图 18 配位键组装的环三藜芦烃四面体笼状结构

子对结构的影响很大,除了四面体笼状结构外,二聚体、配位聚合物都有可能得到^[89,91-93].

当采用Pd²⁺作为配位组装的金属离子时,含吡啶基的环三藜芦烃衍生物可形成二聚胶囊^[94].八个含有吡啶基的CTG衍生物与6个Pd²⁺通过配位键形成八面体的结构³⁹^[95](图19).

当在CTG上引入2,2'-联吡啶作为配位基团时,可与Zn²⁺组装形成三维的内锁[2]索烃结构^[96].两个环三藜芦烃通过与三个Zn²⁺配位形成二聚胶囊结构⁴⁰,其中间的空腔允许结晶时与另一个二聚体互穿,从而形成内锁结构⁴¹(图20).

基于环三藜芦烃的更高层次的分子组装是未来研究的重要方向之一. Percec系统研究了一类树枝状分子衍生化的环三藜芦烃(图21),通过X射线衍射和分子模拟相结合的方法,建立了由特定分子结构组装形成螺旋超分子结构的模型和理论,这不仅对构筑复杂超分子结构很有意义,在理解和发展生命体系中的螺旋超分子结构也具有重要价值^[97].

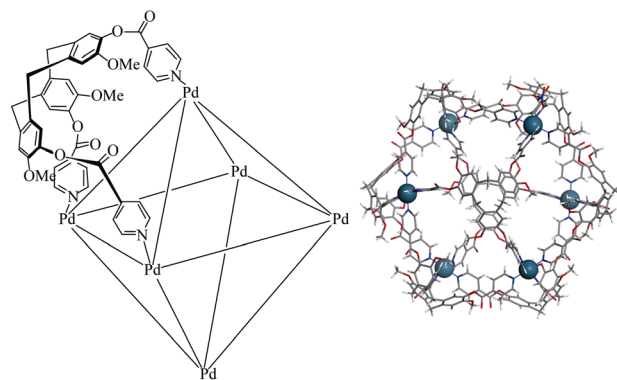


图 19 配位键组装的环三藜芦烃八面体笼状结构

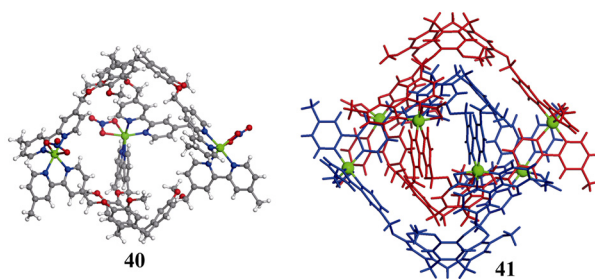


图 20 配位键组装的环三藜芦烃内锁[2]索烃结构

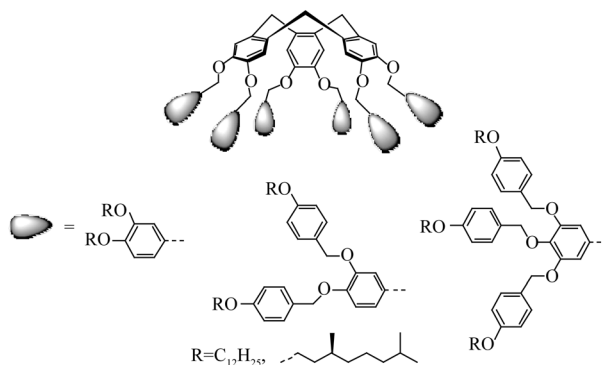


图 21 树枝状分子衍生化的环三藜芦烃结构

环三藜芦烃的富电性,使其在液晶材料方面有广阔的应用前景.当环三藜芦烃侧链上连有足够长的柔性烷基链时,可作为潜在的液晶材料^[98-100].Nieregarten合成了含有18个烷基链的环三藜芦烃衍生物,其具有液晶性能,并可与C₆₀形成主客体络合物⁴².⁴²仍具有液晶性能,这是第一个报道的对C₆₀形成包合物的具有液晶性能的主体分子^[101,102](图22).

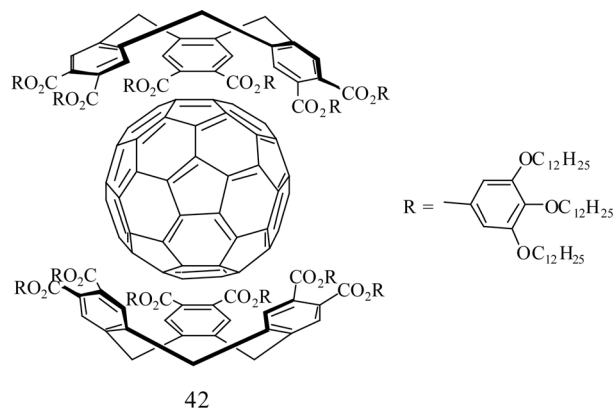


图 22 包含C₆₀的液晶分子

5 展望

作为一类有着近百年研究历史的大环化合物, 环三藜芦烃随着超分子化学的发展而越来越受到人们的重视. 特别是近年来, 其在生物传感、核磁成像以及液晶和分子电子学方面表现出独特的功能和良

好的应用前景, 必将推动环三藜芦烃的研究水平快速向更高层次发展. 我们认为, 充分利用环三藜芦烃的分子结构, 特别是 C_3 手性衍生物结构, 发展功能性的手性识别与组装体系, 开展其在超分子手性催化、手性材料等方面工作将是环三藜芦烃未来重要的研究内容.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(批准号: 20773134)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2007CB808005, 2008CB617501)和中国科学院知识创新工程(编号: KJCX2-YuIH13)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Lehn J-M. *Supramolecular Chemistry*. Weinheim: VCH, 1995
- 2 Steed J W, Atwood J L. *Supramolecular Chemistry*. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2009
- 3 刘育, 张衡益, 李莉, 王浩. 纳米超分子化学——从合成受体到功能组装体. 北京: 化学工业出版社, 2004
- 4 Steed J W, Turner D R, Wallace K J. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 2007
- 5 Diederich F, Stang P J, Tykwinski R R, eds. *Modern Supramolecular Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008
- 6 Gokel G W. *Crown Ethers and Cryptands*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1991
- 7 吴成泰 等著. 冠醚化学. 北京: 科学出版社, 1992
- 8 Cram D J, Cram J M. *Container Molecules and Their Guests*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1994
- 9 童林荟. 环糊精化学. 北京: 科学出版社, 2001
- 10 Dodziuk H, eds. *Cyclodextrins and Their Complexes: Chemistry, Analytical Methods, Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006
- 11 Liu Y, Chen Y. Cooperative binding and multiple recognition by bridged bis(β -cyclodextrin)s with functional linkers. *Acc Chem Res*, 2006, 39: 681—691 [\[DOI\]](#)
- 12 Diederich F. *Cyclophanes*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1991
- 13 Rolf G, Henning H, eds. *Modern Cyclophane Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004
- 14 Asfari Z, Böhmer V, Harrowfield J, Vicens J, eds. *Calixarene 2001*. Dordrecht: Kluwer Academic, 2001
- 15 Vicens J, Harrowfield J, Baklouti L, eds. *Calixarenes in the Nanoworld*. Dordrecht: Springer, 2007
- 16 Gutsche C D. *Calixarenes: An Introduction*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008
- 17 Lee J W, Samal S, Selvapalam N, Kim H-J, Kim K. Cucurbituril homologues and derivatives: New opportunities in supramolecular chemistry. *Acc Chem Res*, 2003, 36: 621—630 [\[DOI\]](#)
- 18 Kim K, Selvapalam N, Ko Y H, Park K M, Kim D, Kim J. Functionalized cucurbiturils and their applications. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 267—279 [\[DOI\]](#)
- 19 Collet A. Cyclotrimeratrylenes and cryptophanes. *Tetrahedron*, 1987, 43: 5725—5759 [\[DOI\]](#)
- 20 Robinson G M. A reaction of homopiperonyl and of homoveratryl alcohols. *J Chem Soc*, 1915, 102: 267—276
- 21 Lindsey A S. The structure of cyclotrimeratrylene (10,15-dihydro-2,3,7,8,12,13-hexamethoxy-5*H*-tribenzo[*a,d,g*]cyclononene) and related compounds. *J Chem Soc*, 1965: 1685—1692
- 22 Zimmermann H, Tolstoy P, Limbach H, Poupko R, Luz Z. The saddle form of cyclotrimeratrylene. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 18772—18778 [\[DOI\]](#)
- 23 Collet A, Gabard J. Optically active (C_3)-cyclotrimeratrylene- d_6 . Energy barrier for the “crown to crown” conformational interconversion of its nine-member-ring system. *J Org Chem*, 1980, 45: 5400—5401 [\[DOI\]](#)
- 24 Umezawa B, Hoshino O, Hara H, Ohyama K, Mitsubayashi S, Sakakibara J. Chemistry of cyclotrimeratrylene I. Formation of cyclotrimeratrylene from veratrylamine *N*-tosylates. *Chem Pharm Bull*, 1969, 17: 2240—2244

- 25 Poupko R, Luz Z, Spielberg N, Zimmermanns H. Structure and dynamics of pyramidal liquid crystals by deuterium NMR and X-ray diffraction. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 6094—6105 [\[DOI\]](#)
- 26 Canceill J, Collet A, Gottarelli G. Optical activity due to isotopic substitution. Synthesis, stereochemistry, and circular dichroism of (+)- and (-)-[2,7,1 2-²H₃]cyclotribenzylene. *J Am Chem Soc*, 1984, 106: 5997—6003 [\[DOI\]](#)
- 27 Cram D J, Tanner M E, Keipert S T, Knobler C B. Two chiral [1.1.1]orthocyclophane units bridged by three biacetylene units as a host which binds medium-sized organic guests. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 8909—8916 [\[DOI\]](#)
- 28 Garcia C, Malthete J, Collet A. Key intermediates in cyclotrimeratrylene chemistry. Synthesis of new C₃-cyclotrimeratrylenes with nitrogen substituents. *Bull Soc Chim Fr*, 1993, 130: 93—95
- 29 Garcia C, Collet A. New functionalized derivatives of cyclotrimeratrylene. Synthesis, resolution, absolute-configuration and circular-dichroism of C₃-triodocyclotrimeratrylenes. *Bull Soc Chim Fr*, 1995, 132: 52—58
- 30 Xu D, Warmuth R. Edge-directed dynamic covalent synthesis of a chiral nanocube. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 7520—7521 [\[DOI\]](#)
- 31 Cram D J, Weiss J, Helgeson R C, Knobler C B, Dorigo A E, Houk K N. Design, synthesis, and comparison of crystal, solution, and calculated structures within a new family of cavitands. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1988, 407—409
- 32 Canceill J, Collet A, Gabard J, Kotzyba-Hiber F, Lehn J-M. Spelcands. Macropolycyclic receptor cages based on binding and shaping sub-units. Synthesis and properties of macrocyclic cyclotrimeratrylene combinations. *Helv Chim Acta*, 1982, 65: 1894—1897 [\[DOI\]](#)
- 33 Gautier A, Mulatier J C, Crassous J, Dutasta J. Chiral trialkanolamine-based hemicryptophanes: Synthesis and oxovanadium complex. *Org Lett*, 2005, 7: 1207—1210 [\[DOI\]](#)
- 34 Gosse I, Dutasta J, Perrin M, Thozet A. A thiophosphorylated hemicryptophane: structure of the toluene inclusion complex. *New J Chem*, 1999, 23: 545—548 [\[DOI\]](#)
- 35 Rivera D G, Wessjohann L A. Supramolecular compounds from multiple Ugi multicomponent macrocyclizations: peptoid-based cryptands, cages, and cryptophanes. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 7122—7123 [\[DOI\]](#)
- 36 Brotin T, Dutasta J-P. Cryptophanes and their complexes Present and future. *Chem Rev*, 2008, 109: 88—130 [\[DOI\]](#)
- 37 Cerrini S, Giglio E, Mazza F, Pawl N V. The crystal structure of the inclusion compound between cyclotrimeratrylene, benzene and water. *Acta Crystallogr Sect B*, 1979, 35: 2605—2609 [\[DOI\]](#)
- 38 Hyatt J A, Duesler E N, Curtin D Y, Paul I C. Stoichiometric inclusion compounds of cyclotrimeratrylene and cyclotricatechylene with small neutral molecules. X-ray crystal structure of cyclotricatechylene di-2-propanolate. *J Org Chem*, 1980, 45: 5074—5079 [\[DOI\]](#)
- 39 Stweed J W, Junk P C, Atwood J L. Ball and socket nanostructures: new supramolecular chemistry based on cyclotrimeratrylene. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 10346—10347 [\[DOI\]](#)
- 40 Atwood J L, Barnes M J, Gardiner M G, Raston C L. Cyclotrimeratrylene polarization assisted aggregation of C₆₀. *Chem Commun*, 1996, 1449—1450
- 41 Nierengarten J F, Oswald L, Eckert J F, Nicould J F, Armaroli N. Complexation of fluorenes with dendritic cyclotrimeratrylene derivatives. *Tetrahedron Lett*, 1999, 40: 5681—5684 [\[DOI\]](#)
- 42 Matsubara H, Hasegawa A, Shiwaku K, Asano K, Uno M, Takahashi S, Yamamoto K. Supramolecular inclusion complexes of fullerenes using cyclotrimeratrylene derivatives with aromatic pendants. *Chem Lett*, 1998, 923—924
- 43 Matsubara H, Shimura T, Hasegawa A, Semba M, Asano K, Yamamoto K. Syntheses of novel fullerene tweezers and their supramolecular inclusion complex of C₆₀. *Chem Lett*, 1998, 1099—1100
- 44 Matsubara H, Oguri S Y, Asano K, Yamamoto K. Syntheses of novel cyclotrimeratrylene capsules and their supramolecular complexes of fullerenes. *Chem Lett*, 1999, 431—432
- 45 Huerta E, Metselaar G A, Frago A, Santos E, Bo C, Mendoza J. Selective binding and easy separation of C₇₀ by nanoscale self-assembled capsules. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 202—205 [\[DOI\]](#)
- 46 Blanch R J, Williams M, Fallon G D, Gardiner M G, Kaddour R, Raston C L. Supramolecular complexation of 1,2-dicarbododecaborane(12). *Angew Chem Int Ed*, 1997, 36: 504—506 [\[DOI\]](#)
- 47 Hardie M J, Godfrey P D, Colin L, Raston C L. Self-assembly of grid and helical hydrogen-bonded arrays incorporating bowl-shaped receptor sites that bind globular molecules. *Chem Eur J*, 1999, 5: 1828—1833 [\[DOI\]](#)
- 48 Hardie M J, Raston C L. Supramolecular chemistry of anionic cobalt(III) bis(dicarbollide) and cyclotrimeratrylene in the solid state and the gas phase. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 37: 3835—3839 [\[DOI\]](#)
- 49 Konarev D V, Khasanov S S, Vorontsov I I, Saito G, Antipin M Y, Otsuka A, Lyubovskaya R N. The formation of a single-bonded

- (C₇₀)₂ dimer in a new ionic multicomponent complex of cyclotrimertrylene: (Cs⁺)₂(C₇₀)₂ · CTV · (DMF)₇(C₆H₆)_{0.75}. *Chem Commun*, 2002, 2548—2549
- 50 Ahmad R, Franken A, Kennedy J D, Hardie M J. Group 1 coordination chains and hexagonal networks of host cyclotrimertrylene with halogenated monocarbaborane anions. *Chem Eur J*, 2004, 10: 2190—2198 [DOI](#)
- 51 Ahmad R, Hardie J M. Propeller-shaped chain and 2D grid coordination polymers with the host molecule cyclotrimertrylene and (CB₉H₃Br₃)⁻. *New J Chem*, 2004, 28: 1315—1319 [DOI](#)
- 52 Holman K T, Steed J W, Atwood J L. Intra-cavity inclusion of [CpFe^{II}(arene)]⁺ guests by cyclotrimertrylene. *Angew Chem Int Ed*, 1997, 36: 1736—1738 [DOI](#)
- 53 Hardie M J, Raston C L. Solid state supramolecular assemblies of charged supermolecules (Na[2.2.2]cryptate)⁺ and anionic carboranes with host cyclotrimertrylene. *Chem Commun*, 2001, 905—906
- 54 Holman K T, Halihan M M, Steed J W, Jurisson S S, Atwood J L. Hosting a radioactive guest: binding of ⁹⁹TcO₄⁻ by a metalated cyclotrimertrylene. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 7848—7849 [DOI](#)
- 55 Holman K T, Halihan M M, Jurisson S S, Atwood J L, Burkhalter R S, Mitchell A R, Steed J W. Inclusion of neutral and anionic guests within the cavity of π-metalated cyclotrimertrylene. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 9567—9576 [DOI](#)
- 56 Staffilani M, Bonvicini G, Steed J W. Bowl vs saddle conformations in cyclononatriene-based anion binding hosts. *Organometallics*, 1998, 17: 1732—1740 [DOI](#)
- 57 Hancock K S B, Steed J W. C-H···π hydrogen bonding vs. anion complexation in rhodium(I) complexes of cyclotrimertrylene. *Chem Commun*, 1998, 1409—1410
- 58 Gavenis J A, Holman K T, Atwood J L, Jurisson S S. Extraction of pertechnetate and perrhenate from water with deep-cavity [CpFe(arene)]⁺-derivatized cyclotrimertrylenes. *Inorg Chem*, 2002, 41: 6028—6031 [DOI](#)
- 59 Menger F M, Takeshita M, Chow J F. Hexapus, a new complexing agent for organic molecules. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 5938—5939 [DOI](#)
- 60 Akabori S, Takeda M, Kawakami H. Cyclotrimertrylene crown ethers: metal ion extraction and transport abilities through organic membrane. *Bull Chem Soc Jpn*, 1991, 64: 1413—1415 [DOI](#)
- 61 Zhang S, Echegoyen L. Selective anion sensing by a tri-amide CTV derivative: ¹H NMR titration, self-assembled monolayers, and impedance spectroscopy. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 2006—2011 [DOI](#)
- 62 Garel L, Dutasta J P, Collet A. Complexation of methane and chlorofluorocarbons by cryptophane-A in organic solution. *Angew Chem Int Ed*, 1993, 32: 1169—1171 [DOI](#)
- 63 Canceill J, Lacombe L, Collet A. New cryptophane forming unusually stable inclusion complexes with neutral guests in a lipophilic solvent. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 4230—4232 [DOI](#)
- 64 Canceill J, Cesario M, Collet A, Guilhem J, Lacombe L, Lozach B, Pascard C. Structure and properties of the cryptophane-E/CHCl₃ complex. A stable van der Waals molecule. *Angew Chem Int Ed*, 1989, 28: 1246—1248 [DOI](#)
- 65 Garel L, Lozach B, Dutasta J P, Collet A. Remarkable effect of receptor size in the binding of acetylcholine and related ammonium ions to water-soluble cryptophanes. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 11652—11653 [DOI](#)
- 66 Mough S T, Goeltz J C, Holman K T. Isolation and structure of an “imploded” cryptophane. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 5631—5635 [DOI](#)
- 67 Kirchhoff P D, Bass M B, Hanks B A, Briggs J M, Collet A, McCammon J A. Structural fluctuation of a cryptophane host: A molecular dynamics simulation. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 3237—3246 [DOI](#)
- 68 Kirchhoff P D, Dutasta J-P, Collet A, McCammon J A. Structural fluctuation of a cryptophane-tetramethylammonium host-guest system: A molecular dynamics simulation. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 8015—8022 [DOI](#)
- 69 Kirchhoff P D, Dutasta J-P, Collet A, McCammon J A. Dynamic and rotational analysis of cryptophane host-guest systems: Challenges of describing molecular recognition. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 381—390 [DOI](#)
- 70 Lang J, Dechter J J, Effemey M, Kowalewski J. Dynamics of an inclusion complex of chloroform and cryptophane-E: Evidence for a strong anisotropic van der Waals bond. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 7852—7858 [DOI](#)
- 71 Canceill J, Collet A, Gottarelli G, Palmieri P. Synthesis and exciton optical activity of D₃-cryptophane. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 6454—6464 [DOI](#)
- 72 Brotin T, Cavagnat D, Dutasta J-P, Buffeteau T. Vibrational circular dichroism study of optically pure cryptophane-A. *J Am Chem*

- Soc, 2006, 128: 5533—5540 [\[DOI\]](#)
- 73 Cavagnat D, Buffeteau T, Brotin T. Synthesis and chiroptical properties of cryptophanes having C_1 -symmetry. *J Org Chem*, 2008, 73: 66—75 [\[DOI\]](#)
- 74 Canceill J, Lacombe L, Collet A. Analytical optical resolution of bromochlorofluoromethane by enantioselective inclusion into a tailor-made “cryptophane” and determination of its maximum rotation. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 6993—6996 [\[DOI\]](#)
- 75 Costante-Crassous J, Marrone T J, Briggs J M, McCammon J A, Collet A. Absolute configuration of bromochlorofluoromethane from molecular dynamics of its enantioselective complexation by cryptophane-C. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 3818—3823 [\[DOI\]](#)
- 76 Bartik K, Luhmer M, Dutasta J, Collet A, Reisse J. ^{129}Xe and ^1H NMR study of the reversible trapping of xenon by cryptophane-A in organic solution. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 784—791 [\[DOI\]](#)
- 77 Huber G, Brotin T, Dubois L, Desvaux H, Dutasta J, Berthault P. Water soluble cryptophanes showing unprecedented affinity for Xenon: candidates as NMR-based biosensors. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 6239—6246 [\[DOI\]](#)
- 78 Hill P A, Wei Q, Eckenhoff R G, Dmochowski I J. Thermodynamics of xenon binding to cryptophane in water and human plasma. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 9262—9263 [\[DOI\]](#)
- 79 Spence M M, Rubin S M, Dimitrov I E, Ruiz E J, Wemmer D E, Pines A, Yao S Q, Tian F, Schultz P G. Functionalized xenon as a biosensor. *Proc Natl Acad Sci*, 2001, 98: 10654—10657 [\[DOI\]](#)
- 80 Spence M M, Ruiz E J, Rubin S M, Lowery T J, Winssingger N, Schultz P G. Development of a functionalized xenon biosensor. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 15287—15294 [\[DOI\]](#)
- 81 Wei Q, Seward G K, Hill P A, Patton B, Dimitrov I E, Kuzma N N, Dmochowski I J. Designing ^{129}Xe NMR biosensors for matrix metalloproteinase detection. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 13274—13283 [\[DOI\]](#)
- 82 Ruiz E J, Sears D N, Pines A, Jameson C. Diastereomeric Xe chemical shifts in tethered cryptophane cages. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 16980—16988 [\[DOI\]](#)
- 83 Hilty C, Lowery T J, Wemmer D E, Pines A. Spectrally Resolved magnetic resonance imaging of a xenon biosensor. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 70—73 [\[DOI\]](#)
- 84 Schroder L, Lowery T J, Hilty C, Wemmer D E, Pines A. Molecular imaging using a targeted magnetic resonance hyperpolarized biosensor. *Science*, 2006, 314: 446—449 [\[DOI\]](#)
- 85 Berthault P, Bogaert-Buchmann A, Desvaux H, Huber G, Boulard Y. Sensitivity and multiplexing capabilities of MRI based on polarized ^{129}Xe biosensors. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16456—16457 [\[DOI\]](#)
- 86 Lee S B, Hong J. Encapsulation of small organic molecules by a self-assembled molecular capsule through charged hydrogen bonding interaction. *Tetrahedron Lett*, 1996, 37: 8501—8504 [\[DOI\]](#)
- 87 Le Gac S, Luhmer M, Reinaud O, Jabin I. Self-assembly via ionic interactions of calix[6]arene-based receptors displaying remarkable host-guest properties toward neutral guests. *Tetrahedron*, 2007, 63: 10721—10730 [\[DOI\]](#)
- 88 Sumby C J, Hardie M J. Capsules and star-burst polyhedra: An $[\text{Ag}_2\text{L}_2]$ capsule and a tetrahedral $[\text{Ag}_4\text{L}_4]$ metallocapsule with cyclotrimeratrylene-typed ligands. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 6395—6399 [\[DOI\]](#)
- 89 Sumby C J, Fisher J, Prior T J, Hardie M J. Tris(pyridylmethylamino)cyclotrimeratrylene cavitands: An investigation of the solution and solid-state behavior of metallo-supramolecular cages and cavitand-based coordination polymers. *Chem Eur J*, 2006, 12: 2945—2959 [\[DOI\]](#)
- 90 Sumby C J, Carr M J, Franken A, Kennedy J D, Kilner C A, Hardie M J. Crystal-packing motifs of $[\text{Ag}_4\text{L}_4]^{4+}$ star-burst tetrahedral. *New J Chem*, 2006, 30: 1390—1396 [\[DOI\]](#)
- 91 Hardie M J, Raston C L, Salinas A. A 3,12-connected vertex sharing adamantoid hydrogen bonded network featuring tetrameric clusters of cyclotrimeratrylene. *Chem Commun*, 2001, 1850—1851
- 92 Ahmad R, Hardie M J. Building cyclotrimeratrylene host molecules into network structures. *Cryst Eng Comm*, 2002, 4: 227—231
- 93 Sumby C J, Hardie M J. Disentangling disorder in the three-dimensional coordination network of $\{\text{Ag}_3[\text{Tris}(2\text{-pyridylmethyl})\text{cyclotrimeratrylene}]_2\}(\text{PF}_6)_3$. *Cryst Growth Des*, 2005, 5: 1321—1324 [\[DOI\]](#)
- 94 Zhong Z L, Ikeda A, Shinkai S, Sakamoto S, Yamaguchi K. Creation of novel chiral cryptophanes by a self-assembling method utilizing a pyridyl-Pd(II) interaction. *Org Lett*, 2001, 3: 1085—1087 [\[DOI\]](#)
- 95 Ronson T K, Fisher J, Harding L P, Hardie M J. Star-burst prisms with cyclotrimeratrylene-type ligands: A $[\text{Pd}_6\text{L}_6]^{12+}$ stella octangular structure. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 9086—9088 [\[DOI\]](#)

- 96 Westcott A, Fisher J, Harding L P, Rizkallah P, Hardie M J. Self-assembly of a 3-D triply interlocked chiral [2]catenane. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 2950—2951 [\[DOI\]](#)
- 97 Peterca M, Percec V, Imam M R, Leowanawat P, Morimitsu K, Heiney P A. Molecular structure of helical supramolecular dendrimers. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 14840—14852 [\[DOI\]](#)
- 98 Malthete J, Collet A. Inversion of the cyclotriphenylene cone in a columnar mesophase: A potential way to ferroelectric materials. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 7544—7545 [\[DOI\]](#)
- 99 Poupko R, Luz Z, Spielberg N, Zimmermann H. Structure and dynamics of pyramidal liquid crystals by deuterium NMR and X-ray diffraction. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 6094—6105 [\[DOI\]](#)
- 100 Lunkwitz R, Tschierske C, Diele S. Formation of smectic and columnar liquid crystalline phases by cyclotrimeratrylene(CTV) and cyclotetraeratrylene(CTTV) derivatives incorporating calamitic structural units. *J Mater Chem*, 1997, 7: 2001—2011 [\[DOI\]](#)
- 101 Felder D, Heinrich B, Guillon D, Nicoud J F, Nierengarten J F. A liquid crystalline supramolecular complex of C_{60} with a cyclotrimeratrylene derivative. *Chem Eur J*, 2000, 6: 3501—3507 [\[DOI\]](#)
- 102 Chuard T, Deschenaux R. Design, mesomorphic properties, and supramolecular organization of [60]fullerene-containing thermotropic liquid crystals. *J Mater Chem*, 2002, 12: 1944—1951 [\[DOI\]](#)

Molecular recognition and assembly of cyclotrimeratrylenes

SHI YanYan, YU JinTao, HUANG ZhiTang & ZHENG QiYu*

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Molecular Recognition and Function, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: Supramolecular chemistry has rapidly developed since 1960's. Lots of artificial receptors have been abroad studied including crown ether, cryptand, spherand, cyclodextrin, cyclophane, calixarene and cucurbituril. CTVs (cyclotrimeratrylenes) are a kind of macrocyclic host molecules prepared from veratrole or veratryl alcohol. CTVs possess the rigid shallow cavity with electron-rich aromatic rings and are suited for the inclusion of fullerenes and construction of cryptophanes. CTVs can be derived to chiral receptors or building blocks with C_3 symmetry, which show novel ability in chiral molecular recognition and self-assembly. In recent years, CTVs have attracted much more interests in supramolecular chemistry and material sciences. This review focuses on recent developments of cyclotrimeratrylenes and cryptophanes, especially the remarkable properties of molecular recognition and assembly based on their functionalized derivatives in solution as well as in the solid state. The applications of CTVs in the field of biosensor devices, fullerene separation, and liquid crystals have also been highlighted.

Keywords: cyclotrimeratrylene (CTV), host compound, molecular recognition, molecular assembly, supramolecular chemistry