评述

基于蒽骨架衍生物的结构与组装性能

张巽^①, 胡君^{②*}, 巨勇^{①*}^① 清华大学化学系生命有机磷化学及化学生物学教育部重点实验室, 北京 100084^② 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022*通讯作者, E-mail: jhu@ciac.ac.cn; juyong@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2016-02-23; 接受日期: 2016-04-12; 网络版发表日期: 2016-08-29

国家自然科学基金(编号: 21472108, 21604085)、国家重点基础研究发展规划(编号: 2012CB821600)、教育部留学回国人员科研启动基金和高分子物理与化学国家重点实验室开放课题基金资助项目

摘要 蒽是由3个苯环线型排列形成的稠环芳香族化合物, 具有较大的疏水刚性平面和富电子的共轭体系. 这些结构特性不仅赋予蒽较高的荧光量子产率和良好的光电性质, 而且有利于其分子间有序相互作用的建立, 使蒽成为构建共价聚集体和非共价组装体的良好构筑单元, 在制备结构多样和功能特异的材料中表现出广阔的应用前景. 本文从驱动聚集体和组装体形成的角度出发, 归纳总结基于蒽芳香骨架的共价聚集体和非共价组装体结构, 揭示蒽芳香骨架对结构及功能的影响, 阐述这些聚集体和组装体在有机光电材料、有机半导体材料、超分子化学等领域中的应用.

关键词 蒽, 组装, 超分子化学

1 引言

蒽(anthracene)是由3个苯环线型排列组成的稠环芳香族化合物, 分子大小为 $0.92\text{ nm} \times 0.50\text{ nm}$ ^[1], 具有较大的疏水刚性平面和富电子的共轭体系(图1). 蒽的命名来源于希腊语中的煤(anthrax), 由Dumas和Laurent于1832年在煤焦油中发现^[2]. 之后, Perkin^[3]发展了蒽的纯化方法, 使蒽能够大规模工业化生产. 1868年, Graebe和Liebermann首次将蒽作为起始物, 合成了茜素红染料^[4], 展现出了其在石油化工及染料等领域中的应用价值^[5].

蒽的 π -共轭面积赋予了其较高的荧光量子产率、纳秒水平的荧光寿命、高分辨的吸收和发射光谱以及良好的化学稳定性, 使其在药物分析、细胞成像和

主客体识别领域中显示出优越的应用前景^[6-9]. 同时, 蒽平面的分子骨架有利于其在溶液或固相中建立高度有序的相互作用, 组装形成不同形貌和尺寸的微观结构, 使蒽成为了一种构筑功能型组装体的良好单元, 在超分子化学^[10-12]、有机光电材料^[13-15]和有机半导体材料^[16-18]等领域中有着重要的应用价值.

2 蒽的共价聚集体

蒽的刚性平面结构包含3类化学环境的氢原子, 分别为1-, 4-, 5-, 8-位氢原子、2-, 3-, 6-, 7-位氢原子和9-, 10-位氢原子(图1). 人们分别将这3类氢原子与功能基团桥连, 设计合成一系列具有不同三维聚集结构和理化性质的化合物, 如线型结构、分支状结构、环状结构等.

引用格式: 张巽, 胡君, 巨勇. 基于蒽骨架衍生物的结构与组装性能. 中国科学: 化学, 2016, 46: 848-858
Zhang X, Hu J, Ju Y. Functional assembled structures of anthracene derivatives. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 848-858, doi: [10.1360/N032016-00039](https://doi.org/10.1360/N032016-00039)

图1 蒽的结构式及原子编号(网络版彩图)

2.1 线型结构

蒽作为p-型半导体材料广泛应用于有机场效应晶体管领域. 2003年, Suzuki等^[19]通过连接蒽的2-,6-位, 设计合成具有线型结构的蒽二聚体**1~2**和三聚体**3~4**(图2), 并首次观察到蒽的场效应晶体管活性. 他们发现, 此类蒽分子可以通过形成寡聚物增加 π -共轭面积和共平面性, 在介电层和半导体层之间形成阳离子自由基, 进而获得更高的场效应迁移率, 并解决了由共轭程度增加导致结构稳定性降低的问题. 采用真空蒸镀的方法在SiO₂/Si基底上, 制备了一层寡聚物薄膜, 其场效应迁移率按**1**<**3**<**2**<**4**的顺序增加(分别为0.01, 0.07, 0.13, 0.18 cm² V⁻¹ s⁻¹), 表明烷基化(**1** vs. **2**)比增加分子共轭面积(**1** vs. **3**)更有利于场效应迁移率的提高. 因此, 合成芳基寡聚物是获得高场效应迁移率p-型有机半导体的一种有效途径.

2006年, Geng课题组^[20]在蒽9-,10-位通过炔基缀合柔性烷基链, 利用Suzuki偶联反应制备了含柔性侧链蒽的线型寡聚物**5~10**(图3). 蒽9-,10-位sp²杂化的碳原子使柔性烷基链分别位于分子两侧, 寡聚物间产生很强的电子相互作用, 使分子紧密堆积, 且重复单元间没有显著的二面角, 从而有利于提高其在有机溶剂中的溶解度. 这些可溶性 π -共轭寡聚物和聚合物的合成使溶液中加工制备光电器件成为可能.

图2 蒽线型二聚体**1**、**2**和三聚体**3**、**4** 图3 含柔性侧链的蒽线型寡聚物**5~10**

在蒽骨架的9-,10-位上, 通过连接乙烯基和乙炔基, 同样可以得到具有线型结构的蒽衍生物. 例如, 乙炔基的引入不仅可以增强分子的平面性和 π -共轭面积, 而且能有效避免分子内二面角的产生, 利于载流子在分子间的传输, 从而使芳基-乙炔基骨架广泛应用于含 π -共轭结构寡聚物或聚合物的合成. 2008年, Torsi等^[21]用碳碳三键连接蒽的9-,10-位, 设计合成了蒽三聚体**11**(图4(a)), 分子末端的烷基链赋予了三聚体**11**良好的溶解性. 他们将**11**的氯仿溶液旋涂在SiO₂/Si基底上, 制备了场效应迁移率为 1.2×10^{-2} cm² V⁻¹ s⁻¹的薄膜, 其微观形貌为直径0.04 μ m的球状颗粒(图4(b)). 然而, 将三聚体**11**旋涂在高定向热解石墨(HOPG)和Au(III)基底上时, 则形成二维有序的单畴定向列结构, 且每一列由线型分子平行紧密堆积形成(图4(c)~(d)). 在此基础上, 他们利用酯键连接蒽三聚体和烷基链, 制备了溶解性增加的有机半导体材料**12**(图4(a)), 其场效应迁移率可达 4.9×10^{-2} cm² V⁻¹ s⁻¹^[22].

2.2 分支结构

使用杂原子(Si, B, P, Bi)连接3个或3个以上的蒽分子, 可以构建蒽的分支状结构. Tamao等^[23,24]设计合成具有分支结构的三(9-蒽基)硼烷**13**及其衍生物**14~16**(图5(a)). 他们利用硼(B)原子的p-空轨道与氟离子(F⁻)发生作用, 实现了分支结构**13**对F⁻离子的特异性识别, 溶液颜色由橘黄色变为无色(图5(b)), 使这类分支结构成为了潜在的F⁻离子化学传感器. 进一步研究发现, 当B原子被硅(Si)原子代替后, Si原子与F⁻离子的结合使分子由四配位的四面体构型转变为五配位的三角双

图4 (a) 乙炔基连接的蒽三聚体**11**、**12**; (b) 三聚体**11**在Si/SiO₂基底上的原子力显微镜图; 三聚体**11**在(c) HOPG基底和(d) Au(III)基底上的扫描隧道显微镜图

图5 (a) 硼原子参与的蒽分支结构**13**~**16**; (b) **13**的四氢呋喃溶液中加入四丁基氟化铵(TBAF)后的颜色变化及其紫外-可见吸收光谱变化($4.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$); (c) 硅原子参与的蒽分支结构**17**及其四氢呋喃溶液中加入TBAF后的荧光变化($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$)

锥构型,从而获得了对F⁻离子有更高灵敏度的荧光探针**17**(图5(c))^[25]。

另外,三苯基胺构建的分支状蒽三聚体**18**和**20**呈现非平面的三曲臂型结构(图6(a))^[26],由于存在扭曲分子内电荷转移作用(twisted intramolecular charge transfer),三聚体**18**的发射光谱会随溶剂不同发生明显变化,可由蓝色转变至浅黄色(图6(b))。相比之下,用磷(P)原子代替氮(N)原子得到的蒽三聚体**19**和**21**则只显示蓝色荧光,但无论是N原子还是P原子连接的蒽三聚体,在固态下都表现出荧光增强的性能。

Yoda课题组^[27]利用间苯基连接24个蒽分子,成功在酞酰亚胺上构建了蒽的超支化结构。由于蒽荧光团间的高度聚集,该超支化结构可以产生高效的捕光性(light-harvesting)和荧光能量共振转移(fluorescence resonance energy transfer, FRET)现象。Song课题组^[28]则通过硅氢化和烷基化反应,构建出了基于Si原子的蒽超支化结构,他们利用结构表层的蒽基团与马来酰亚胺间的Diels-Alder反应,进一步得到了外围由双环结构修饰的超支化结构。

King和Schlüter课题组^[29]构建了基于蒽的二维高分子(two-dimensional polymer, 2DP)。他们利用[2.2.2]双环桥连3个光活性的蒽环获得刚性的类三蝶烯单体antrip,通过光引发蒽的固相二聚反应,在晶体状态下制备得到二维高分子。在此基础上,King课题组^[30]在

图6 (a) 三苯基胺和三苯基膦构建的蒽分支结构**18**~**21**; (b) **18**在不同溶剂中的荧光变化(左, $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$)和固态发光现象(右上, $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$), **19**的固态发光现象(右下, $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$)

单体antrip的3个蒽环上各引入4个氟(F)原子得到fantrip, 通过单晶到单晶(single-crystal-to-single-crystal)的方法制备二维高分子. 他们首先将含3个蒽环的刚性单体预组装为片层晶体, 随后引发蒽的[4+4]环加成反应, 最后分离得到片状的蒽二维高分子. 该二维高分子具有单分散的孔状结构和高的孔密度($\sim 9 \text{ \AA}$, $3.3 \times 10^{13} \text{ pores cm}^{-2}$).

2.3 环状结构

以炔基连接蒽1,8-位可以得到具有U型环状结构的蒽衍生物. Toyota课题组^[31]利用Sonogashira偶联反应, 得到乙炔基桥连的蒽环状四聚体**22** (图7(a)). 在四聚体中4个蒽分子以两种不同的“面对面”取向, 排列成平行六面体的分子构象**22a**和**22b**. 这两种构象可以通过4个炔基的旋转实现相互转换. 由于处在同一平面的蒽之间存在 π - π 堆积作用, 构象**22a**和**22b**相互转变的能垒相对较高($\sim 38 \text{ kJ mol}^{-1}$), 从而使该环状四聚体具有手性特征. 当用共轭炔基代替乙炔基连接蒽1,8-位时, 则得到环状三聚体**23** (图7(b))^[32]. 该三聚体呈非平面环状结构, 具有一定的环张力, 且在溶液中存在类假旋转运动(pseudorotation-like motion). Toyota课题组^[33]利用共轭炔基连接3个9,10-二苯基蒽, 得到了内径为1.6 nm的环状大分子. 环状大分子中的蒽平面可以在极性溶剂中自由旋转(能垒 $\sim 8 \text{ kJ mol}^{-1}$), 而在非极性溶剂中, 蒽基团间的强 π - π 作用则使分子间相互聚集.

Yoshizawa课题组^[34-38]一直致力于利用蒽芳香骨架构建具有不同纳米结构的化合物. 2012年, 他们^[36]

图7 (a) 异构体**22a**和**22b**的相互转化; (b) 共轭乙炔基桥连的蒽环状三聚体**23** (左)及其晶体结构(右) (网络版彩图)

通过Suzuki-Miyaura偶联反应, 利用间二苯基连接4个蒽基团得到刚性管状结构. 晶体结构表明, 由4个蒽平面组成的空腔, 直径约为1 nm, 且这种管状结构具有高的荧光量子产率($\phi_F=70\%$). 随后, 他们又用吡啶代替间二苯基, 得到蒽-二吡啶配体**24** (图8(a)), 再通过亚甲基桥连两分子配体获得具有碗状结构的分子**25**和**26** (图8(b))^[38]. 其中, 4个蒽分子和4个吡啶正离子构建了直径为1 nm的半球形疏水空腔(图8(c)). 经核磁共振氢谱证明, 该类碗状分子可以通过疏水作用和氢键的协同作用, 在水溶液中包裹多种含羰基官能团的分子, 如苯甲酰苯胺、甲基苯醌等. 这使得该分子在检测含羰基的氨基酸和碱基方面具有潜在的应用前景. 由上可见, 采用不同的连接方式, 通过共价键桥连不同官能团和蒽芳香骨架, 可以获得结构明确、功能特异的蒽聚集体. 与蒽单体相比, 这些聚集体具有更优良的光电性质, 可实现其在光电材料和荧光探针领域的应用, 继而推动功能性纳米材料的发展.

3 蒽的超分子组装体

超分子组装体在自然界中广泛存在. 例如, DNA分子的双螺旋结构、细胞膜的磷脂双分子层、蛋白质的 α -螺旋和 β -折叠结构等^[39,40]. 通过非共价键驱动的超分子组装体由于其结构高度有序, 并具有刺激-响应

图8 (a) 蒽-双吡啶配体**24**; (b) 碗状分子**25**、**26**; (c) 碗状分子的结构模型 (网络版彩图)

的特点,在生物、材料、化学等领域展现出了广阔的应用前景^[41,42]。蒽作为超分子组装体的一类良好构筑单元,能够通过 π -共轭基团与其他富电子或缺电子分子产生 π - π 堆积(π - π stacking)或电荷转移作用(charge-transfer interaction),其刚性平面结构也可以提供很好的疏水作用,因此,在非共价键的协同作用下,蒽及其功能化衍生物能够在溶液或固相中建立有序的相互作用,组装形成微观形貌不同的超分子结构^[43,44]。可见,通过调控蒽功能化衍生物的组装行为,能够赋予蒽超分子组装体独特的物理化学性质,使其在刺激-响应智能材料和主客体识别等方面发挥重要作用。

3.1 静电相互作用驱动的组装

静电相互作用是存在于正负离子之间的一种弱相互作用,也是形成超分子组装体的一类重要非共价相互作用。Schalley课题组^[45]利用冠醚和二级铵盐间的静电作用,构建出基于蒽骨架的2+2环状准轮烷组装结构**27**(图9)。一方面,蒽刚性骨架连接21-冠醚-7和24-冠醚-8得到环状分子;另一方面,含蒽端基的铵盐分子插入到环状分子中,使21-冠醚-7和24-冠醚-8通过静电作用分别结合空间位阻不同的铵盐,且不产生竞争。这种自分类(self-sorting)的方法实现了组装过程中对主客体单元的有效调控。

另外,Huang课题组^[46]通过合成含21-冠醚-7的“车轮型”分子**28**和蒽为位阻基团的“车轴型”分子**29**,利用21-冠醚-7和二级胺盐的静电相互作用,获得了聚[3]轮烷单体**30**(图10(a))。该单体能在紫外光照射下发生蒽的二聚化反应,制备得到共价键连接的高分子聚合物,而且能在加热条件下实现聚合物的解离(图10(b))。这种蒽的动态可逆二聚化反应,不仅提供了一种构建主

图9 2+2环状准轮烷组装体**27**(网络版彩图)

图10 (a)“车轮型”分子**28**和“车轴型”分子**29**; (b) 聚[3]轮烷**30**的可逆二聚化反应(网络版彩图)

链型聚轮烷高分子的便捷方法,而且也制备刺激响应型智能材料提供了思路。

3.2 配位作用驱动的组装

金属与配体间的配位作用是构建超分子组装体的又一种重要手段,可以有效地驱动分子聚集,形成结构鲜明和形貌可控的超分子组装体。其中,利用功能化的蒽作为配体单元,构建结构特异的单分子金属配位笼被广泛报道。1999年,Raymond课题组^[47]在2,6-二氨基蒽骨架上缀合邻苯二酚结构,利用苯环上邻二羟基与金属的配位作用,成功构建以配位键连接的分子笼(图11)。配体**31**能在甲醇溶液中结合Ti(IV)或Ga(III),形成 M_2L_3 型三螺旋组装体。当加入 $Me_4N^+Cl^-$ 水溶液时,由于 Me_4N^+ 与蒽之间的阳离子- π 作用,配体**31**在熵驱动下与 Me_4N^+ 按2:1比例形成复合物,从而使 M_2L_3 型结构定量地转变成 M_4L_6 型四面体分子笼。

Stang课题组^[48]在蒽1-,8-位引入金属铂作为吡啶的结合位点,得到了U型金属有机化合物**32**。核磁共振结果表明,该分子可以分别与三吡啶配体**a**, **b**, **c**形成铂-吡啶键(platinum-pyridine bond),得到高度对称的 $L_3M_6L_2$ 型三角棱镜状组装体**32a**~**32c**(图12(a))。晶体结构分析表明,组装体大小按**32a**, **32b**, **32c**的顺序由1 nm×2 nm到1 nm×4 nm逐渐增加,而且组装体**32a**的

图11 在 $\text{Me}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ 存在下分子31由 M_2L_3 螺旋型组装结构到 M_4L_6 四面体型组装结构的转变(网络版彩图)

图12 (a) $\text{L}_3\text{M}_6\text{L}_2$ 型三角棱镜状组装体; (b) 组装体32a的晶体结构; (c) 组装体32c的晶体结构(网络版彩图)

螺旋桨状空穴能够结合 NO_3^- , 使 NO_3^- 在32a的单晶成长中起到模板效应, 其单晶生长速度明显快于32b和32c(图12(b)~(c)). Ward课题组^[49]利用亚甲基连接萘9,10-位和咪唑-吡啶基团, 得到构建六面体型分子笼的配体. 晶体结构表明, 构成分子笼的8个 $\text{Zn}(\text{II})$ 或 $\text{Cu}(\text{II})$ 离子按立方体形式排列, 并桥连12个配体形成 M_8L_{12} 型组装结

构. 其中, 六面体结构的内部空腔为 $1000 \text{ \AA}^3$, Zn-Zn 距离为 $12.3\sim 13.5 \text{ \AA}$. Yoshizawa等^[50]同样利用吡啶和金属的配位作用, 将萘-吡啶配体24(图8(a))与 $\text{Pd}(\text{II})$ 定量组装成分子胶囊. 此分子胶囊具有 $600 \text{ \AA}^3$ 的空腔, 可包裹体积为 $190\sim 490 \text{ \AA}^3$ 的客体分子, 如苾、环状[2,2]对环芳烷、金刚烷、富勒烯 C_{60} 等.

Lehn课题组^[51]用4,6-二吡啶啉连接2个萘官能团, 实现了分子构象的动态转变. 对于钳形分子33~36, 芳香族底物可以插入2个萘基团之间, 使分子呈现出U型构象. 而当有 $\text{Cu}(\text{I})$ 存在时, $\text{Cu}(\text{I})$ 与啉啉和吡啶上的N原子配位, 使钳形分子释放出芳香族底物并呈现W型构象(图13(a)). 与此相反, 用吡啶代替啉啉得到的分子37~38则可以通过3个吡啶环上的N原子与 $\text{Zn}(\text{II})$ 配位, 使分子由W型转变为U型构象, 从而实现金属离子对底物构象转变的调控(图13(b)).

利用金属-配体作用还可以制备有特殊光学性质的组装结构. Lin课题组^[52]通过一锅法合成了萘的Schiff碱衍生物39(图14). 该分子具有聚集诱导发光(AIE)的性质, 同时能选择性地与 Fe^{3+} 按2:1比例形成复合物, 通过螯合荧光增强作用(chelation enhanced fluorescence), 显著增加其荧光强度. 荧光滴定实验证明, 39对 Fe^{3+} 的

图13 (a) 33~36在 $\text{Cu}(\text{I})$ 作用下U/W构象转变; (b) 37~38在 $\text{Zn}(\text{II})$ 作用下U/W构象转变

图 14 39 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) 在 Fe^{3+} 存在下的整合荧光增强现象及其荧光光谱变化 (网络版彩图)

检测限为 $2.95 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, 结合常数为 $1.88 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1}$.

3.3 芳香作用驱动的组装

蒽的芳香性可以为分子间的有序聚集提供芳香相互作用, 诱导分子组装成形成貌特定的微观结构. Yoshizawa 课题组^[53]利用蒽的疏水骨架和芳香相互作用制备了一类新的分子胶囊. 他们将铵盐和磺酸基团作为亲水基团, 蒽作为疏水基团, 设计合成两亲性分子 40 (图 15). 研究发现, 每 5 个 40 分子可以在水溶液中定量组装成球型胶囊. 此胶囊包裹疏水荧光染料 (Nile red) 时, 可以产生高效的荧光能量共振转移现象. 在此基础上, Yoshizawa 课题组^[54]通过引入 4 个亲水的磺酸基团, 合成含 3 个蒽基团的带状两亲性分子. 该分子的顺式异构体能在水溶液中形成直径为 3 nm 的胶囊状二聚体, 在电荷转移相互作用 (charge-transfer) 下包裹多种芳香类化合物 (如四甲基苯醌、甲基萘醌、甲基蒽), 且胶囊的发射光谱会随客体分子不同而发生显著变化. 因此, 该分子可作为识别芳香小分子的荧光探针.

本课题组前期分别在蒽的 9-位和 2-位通过烷基链连接吡啶正离子, 合成两亲性区域异构体 41 和 42 (图 16)^[55]. 由于蒽的各向异性, 9-蒽-吡啶盐分子 41 呈“剃刀 (shaver)”状构型, 而 2-蒽-吡啶盐分子 42 呈“刮铲 (spatula)”状构型. 研究发现, 41 能通过蒽基团间的 π - π 堆积作用组装成微米片, 而异构体 42 则可以利用蒽和吡啶正离子间的电荷转移作用组装成纳米管, 充分证

图 15 两亲分子 40 包裹芳香类化合物的示意图 (网络版彩图)

图 16 各向异性对蒽-吡啶盐组装形貌的影响 (网络版彩图)

明了蒽取代位置对分子组装形貌的影响. 在此基础上, 本课题组进一步研究了连接臂长度与组装形貌的关系^[56]. 研究发现, 较长烷基链连接的 9-蒽-吡啶盐倾向于通过 π - π 堆积作用形成“面对面”的二聚体, 而用较短烷基链连接的 9-蒽-吡啶盐则倾向于通过 CH- π 相互作用得到 V 型二聚体. 虽然不同连接臂长度的 9-蒽-吡啶盐分子最终都形成类似的片状结构, 但其长宽比却由于主要驱动力的不同而不同.

另外, 本课题组^[57]也研究了2-蒽-吡啶盐**42**在不同客体分子存在下的组装形貌差异(图17). 当联二-*N*-甲基吡啶(MV)加入到**42**水溶液后, 蒽与吡啶正离子发生电荷转移相互作用, 以面-面堆积方式形成高度为3.24 nm的片状结构. 而在磷酸钾缓冲溶液(Kphos)中, 蒽基团间的 π - π 堆积作用以及吡啶正离子和磷酸基团间的静电作用使2-蒽-吡啶盐**42**组装成直径为4.20 nm的纳米纤维, 从而实现了不同客体分子对组装形貌的有效调控. 在此基础上, 通过向**42**水溶液中加入多酸(polyacids), 制备得到了基于蒽骨架的超分子水凝胶(图17)^[58]. 研究发现, **42**可以通过 π - π 堆积作用得到直径为3.45 nm且表面带正电的纳米纤维, 这些纤维在多酸负电荷与纤维表面正电荷的静电作用驱动下相互交联, 缠绕成超分子水凝胶. 这种水凝胶能在紫外光照射下发生蒽的二聚化反应, 导致凝胶塌陷, 也可以通过溶液pH的改变实现溶胶-凝胶转变. 当加入缺电子的三硝基茚酮分子时, 其成胶能力并没有因为电荷转移复合物的形成受到影响. 因此, 该超分子水凝胶在运送缺电子分子上具有一定的应用前景.

3.4 主客体作用驱动的组装

除 π - π 堆积和电荷转移作用外, 基于蒽疏水骨架的

图17 磷酸盐, 联二-*N*-甲基吡啶以及多酸对2-蒽-吡啶盐**42**组装形貌的影响(网络版彩图)

主客体作用也是构建超分子组装体的主要驱动力之一. 本课题组^[59]通过设计合成蒽-联二吡啶-蒽bola-型两亲分子**43**, 利用蒽二聚化反应和蒽/ γ -环糊精(γ -CD)主客体作用, 实现了超分子聚合物与共价聚合物的相互转变(图18). 首先使**43**分子中的蒽基团进入 γ -环糊精(γ -CD)的疏水空腔内, 获得结合比为1:1的超分子聚合物**43**/ γ -CD. 之后, 用365 nm的紫外光对超分子聚合物**43**/ γ -CD进行照射, 使蒽基团在 γ -CD的受限疏水空腔内发生[4+4]环加成反应, 实现非共价键到共价键的转变, 从而得到共价键连接的高分子聚合物. Yang课题组^[60]同样利用蒽的二聚化反应及柱[5]芳烃与咪唑基团的主客体作用, 设计合成含双重动态共价键的聚合物. 通过紫外光照和加热不仅可以调控蒽的二聚化及解聚, 也能控制柱[5]芳烃与咪唑基团之间的结合与解离, 实现聚合物从凝胶到单体溶胶的转变.

Liu课题组^[61]通过

-磺基杯-4-芳烃**44**和蒽-吡啶盐两亲分子**45**的主客体作用, 构建了单分散的纳米颗粒(分散度, polydispersity=0.010), 并实现其对温度和紫外光照的双重响应(图19). 他们发现在25°C下形成的球

图18 基于蒽和 γ -CD主客体作用形成的超分子聚合物及其在365 nm紫外光照射下向共价聚合物的转化(网络版彩图)

图 19 具有光催化加速分解能力的蒽-杯芳烃超分子纳米颗粒 (网络版彩图)

形双层组聚会随着温度的升高(40℃)发生解组装;同时,紫外光照射能使蒽-吡啶盐 45 缓慢分解为蒽酮和烷基吡啶,且 p -磺基杯-4-芳烃 44 能明显加速光催化分解速率,使纳米颗粒破裂。这种方法不仅可用于光响应型自组装材料的制备,也可用于光动态治疗及光降解污染物领域。Scherman和Abell课题组^[62]利用蒽和葫芦脲[8]之间的主客体作用,通过液滴微流控技术制备了单分散的水凝胶微胶囊。他们将蒽修饰在羟乙基纤维素上,使其与葫芦脲[8]的微液滴聚并,得到直径为77 μm 的微胶囊。这种微胶囊能利用紫外光诱导的蒽二聚化反应,改变微胶囊表面的通透性,装载并释放150和250 kDa的FITC-葡聚糖。

另外, Yang课题组^[63]利用柱芳烃和三氮唑基团的主客体作用,将柱[5]芳烃连接的二乙烯基蒽主体分子 46 与客体分子 47 在氯仿溶液中共混(图20),形成了具有聚集诱导发光性质的线型超分子聚合物。与传统的通过加入不良溶剂产生聚集的方法相比,这类基于柱芳烃的荧光增强化合物在光学开关和生物成像等方面具有良好的应用前景。

简言之,利用蒽在溶液或固相中有序的非共价相互作用(π - π 堆积、CH- π 堆积、电荷转移作用、主客体作用)和蒽骨架上多样化的客体分子结合位点,通过调控组装环境(温度、浓度、pH、光照),能够获得一系列结构和功能各异的基于蒽芳香骨架的超分子结构。

图 20 通过柱[5]芳烃和三唑基团主客体作用产生的聚集诱导发光 (网络版彩图)

4 结论与展望

综上所述,蒽较大的 π -共轭面积和刚性疏水平面结构赋予了其独特的物理化学性质和优良的光电性能。通过共价键或非共价键连接,能够设计合成一系列结构不同的蒽功能分子,获得形貌和功能各异的共价聚集体和超分子组装结构,实现其在光电材料、荧光探针、小分子软物质、响应性智能材料等领域中的应用。

蒽骨架上修饰的官能团种类和数量,及其在功能分子和组装结构中的位置,直接影响基于蒽骨架组装结构的内在光电性质和外部形貌。因此,制备各种新颖结构的蒽组装机,对进一步发展基于芳香体系的功能型超分子材料,具有重要的意义。

参考文献

- 1 Toyota S. *Chem Lett*, 2011, 40: 12-18
- 2 Collin G, Höke H, Talbiersky J. "Anthracene" *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006
- 3 Perkin WH. *The History of Alizarin and Allied Colouring Matters and Their Production from Coal Tar*. London: W Trousce, 1879
- 4 Barry Barnet E de. *Anthracene and Anthraquinones*. London: Baillière Tindall and Cox, 1921
- 5 Travis AS. *The Rainbow Makers: the Origins of the Synthetic Dyestuffs Industry in Western Europe*. Bethlehem PA: Lehigh University Press, 1993
- 6 Becker HD. *Chem Rev*, 1993, 93: 145-172

- 7 Bouas-Laurent H, Desvergne JP, Castellan A, Lapouyade R. *Chem Soc Rev*, 2000, 29: 43–55
- 8 Bouas-Laurent H, Desvergne JP, Castellan A, Lapouyade R. *Chem Soc Rev*, 2001, 30: 248–263
- 9 邱琳, 刘德军, 张宇, 何卫. 无机化学学报, 2006, 22: 1745–1749
- 10 Yoshizawa M, Klosterman JK. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 1885–1898
- 11 刘扬, 朱吉凯, 王卓识, 钟克利, 金光日, 陈铁, 金龙一. 高等学校化学学报, 2014, 35: 989–994
- 12 金光日, 朱吉凯, 钟克利, 陈铁, 金龙一. 应用化学, 2015, 32: 177–182
- 13 Bendikov M, Wudl F, Perepichka DF. *Chem Rev*, 2004, 104: 4891–4946
- 14 Brédas JL, Beljonne D, Coropceanu V, Cornil J. *Chem Rev*, 2004, 104: 4971–5004
- 15 Anthony JE. *Chem Rev*, 2006, 106: 5028–5048
- 16 Pope M, Kallmann HP, Magnante P. *J Chem Phys*, 1963, 38: 2042
- 17 Meng H, Sun FP, Goldfinger MB, Gao F, Londono DJ, Marshal WJ, Blackman GS, Dobbs KD, Keys DE. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 9304–9305
- 18 Klauk H, Zschieschang U, Weitz RT, Meng H, Sun F, Nunes G, Keys DE, Fincher CR, Xiang Z. *Adv Mater*, 2007, 19: 3882–3887
- 19 Ito K, Suzuki T, Sakamoto Y, Kubota D, Inoue Y, Sato F, Tokito S. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 1159–1162
- 20 Cui W, Zhang X, Jiang X, Tian H, Yan D, Geng Y, Jing X, Wang F. *Org Lett*, 2006, 8: 785–788
- 21 Dell'Aquila A, Marinelli F, Tey J, Keg P, Lam YM, Kapitanchuk OL, Mastrorilli P, Nobile CF, Cosma P, Marchenko A, Fichou D, Mhaisalkar SG, Suranna GP, Torsi L. *J Mater Chem*, 2008, 18: 786–791
- 22 Romanazzi G, Dell'Aquila A, Suranna GP, Marinelli F, Cotrone S, Altamura D, Giannini C, Torsi L, Mastrorilli P. *J Mater Chem*, 2011, 21: 15186–15189
- 23 Yamaguchi S, Akiyama S, Tamao K. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 6335–6336
- 24 Yamaguchi S, Akiyama S, Tamao K. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 11372–11375
- 25 Yamaguchi S, Akiyama S, Tamao K. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 6793–6794
- 26 Li Z, Ishizuka H, Sei Y, Akita M, Yoshizawa M. *Chem Asian J*, 2012, 7: 1789–1794
- 27 Takahashi M, Yamamoto A, Inuzuka T, Sengoku T, Yoda H. *Tetrahedron*, 2011, 67: 9484–9490
- 28 Kim C, Lim KI, Song CG. *J Organomet Chem*, 2005, 690: 3278–3285
- 29 Bhola R, Payammyr P, Murray DJ, Kumar B, Teator AJ, Schmidt MU, Hammer SM, Saha A, Sakamoto J, Schlüter AD, King BT. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 14134–14141
- 30 Kissel P, Murray DJ, Wulftange WJ, Catalano VJ, King BT. *Nat Chem*, 2014, 6: 774–778
- 31 Toyota S, Goichi M, Kotani M. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2248–2251
- 32 Goichi M, Miyahara H, Toyota S. *Chem Lett*, 2006, 35: 920–921
- 33 Miyamoto K, Iwanaga T, Toyota S. *Chem Lett*, 2010, 39: 288–290
- 34 Babu SS, Hollamby MJ, Aimi J, Ozawa H, Saeki A, Seki S, Kobayashi K, Hagiwara K, Yoshizawa M, Möhwalld H, Nakanishi T. *Nat Commun*, 2013, 4: 1969–1976
- 35 Iwasa J, Ono K, Fujita M, Akita M, Yoshizawa M. *Chem Commun*, 2009, 5746
- 36 Hagiwara K, Sei Y, Akita M, Yoshizawa M. *Chem Commun*, 2012, 48: 7678–7680
- 37 Yoshizawa M, Klosterman JK, Fujita M. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 3418–3438
- 38 Yazaki K, Kishi N, Akita M, Yoshizawa M. *Chem Commun*, 2013, 49: 1630–1632
- 39 MacKenzie KR. *Chem Rev*, 2006, 106: 1931–1977
- 40 Hannah KC, Armitage BA. *Acc Chem Res*, 2004, 37: 845–853
- 41 Lehn JM. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. Weinheim: Wiley-VCH, 1995
- 42 Steed JW, Atwood JL. *Supramolecular Chemistry*, Chichester: UK: Wiley, 2009
- 43 Klosterman JK, Yamauchi Y, Fujita M. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1714–1725
- 44 Waters ML. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 873–873
- 45 Jiang W, Schalley CA. *Proc Natl Acad Sci*, 2009, 106: 10425–10429
- 46 Wei P, Yan X, Huang F. *Chem Commun*, 2014, 50: 14105–14108
- 47 Scherer M, Caulder DL, Johnson DW, Raymond KN. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 1588–1592
- 48 Kuehl CJ, Kryshenko YK, Radhakrishnan U, Seidel SR, Huang SD, Stang PJ. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 4932–4936
- 49 Tidmarsh IS, Faust TB, Adams H, Harding LP, Russo L, Clegg W, Ward MD. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 15167–15175
- 50 Kishi N, Li Z, Sei Y, Akita M, Yoza K, Siegel JS, Yoshizawa M. *Chem Eur J*, 2013, 19: 6313–6320
- 51 Petitjean A, Khoury RG, Kyritsakas N, Lehn JM. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 6637–6647
- 52 Shellaiah M, Wu YH, Singh A, Ramakrishnam Raju MV, Lin HC. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 1310–1318

- 53 Kondo K, Suzuki A, Akita M, Yoshizawa M. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2308–2312
- 54 Suzuki A, Kondo K, Akita M, Yoshizawa M. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 8120–8123
- 55 Hu J, Wang P, Lin Y, Zhang J, Smith M, Pellechia PJ, Yang S, Song B, Wang Q. *Chem Eur J*, 2014, 20: 7603–7607
- 56 Hu J, Wang P, Lin Y, Yang S, Song B, Wang Q. *Org Biomol Chem*, 2014, 12: 4820–4823
- 57 Wang P, Hu J, Lin Y, Smith M, Yang S, Song B, Wang Q. *Tetrahedron*, 2014, 70: 6651–6655
- 58 Wang P, Hu J, Yang S, Song B, Wang Q. *Chem Asian J*, 2014, 9: 2880–2884
- 59 Zhang X, Gao Y, Lin Y, Hu J, Ju Y. *Polym Chem*, 2015, 6: 4162–4166
- 60 Xu JF, Chen YZ, Wu LZ, Tung CH, Yang QZ. *Org Lett*, 2013, 15: 6148–6151
- 61 Wang YX, Zhang YM, Liu Y. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4543–4549
- 62 Yu Z, Zhang J, Coulston RJ, Parker RM, Biedermann F, Liu X, Scherman OA, Abell C. *Chem Sci*, 2015, 6: 4929–4933
- 63 Song N, Chen DX, Xia MC, Qiu XL, Ma K, Xu B, Tian W, Yang YW. *Chem Commun*, 2015, 51: 5526–5529

Functional assembled structures of anthracene derivatives

Xun Zhang¹, Jun Hu^{2*}, Yong Ju^{1*}

¹ Key Laboratory of Bioorganic Phosphorus Chemistry & Chemical Biology, Ministry of Education; Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

² State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

*Corresponding authors (email: jhu@ciac.ac.cn; juyong@tsinghua.edu.cn)

Abstract: Anthracene, an aromatic compound consisting of three linear fused benzene rings, has the hydrophobic rigid planar structure and the large π -conjugated area. These features ensure the high fluorescence quantum yield, robust photoelectric properties and proclivity to establish ordered supramolecular interactions, which render anthracene as a versatile building block to fabricate functional assemblies. This review focuses on the anthracene-based functional assemblies primarily promoted by covalent and non-covalent linkages, and their potential applications in organic photovoltaic, semiconductor materials, and supramolecular chemistry.

Keywords: anthracene, assembly, supramolecular chemistry

doi: [10.1360/N032016-00039](https://doi.org/10.1360/N032016-00039)