

寡聚芳酰胺类受体在分子识别方面的研究进展*

杨永安¹, 胡晋川², 许肖云¹, 张 凯¹, 唐红军¹

(1. 遂宁市环境监测中心站, 四川 遂宁 629000; 2. 重庆师范大学 化学学院 绿色合成与应用重点实验室, 重庆 401331)

摘要:寡聚芳酰胺是一类以芳环为构筑单元、酰胺键链接的稳定化合物,因含有氢的供体和受体使它对客体分子表现出特殊的识别能力,目前已成为国内外研究的热点领域之一。结合近年来国内外相关文献,首先综述了寡聚芳酰胺受体高效识别有机分子的研究进展,目前认为它主要通过氢键来识别醇类、胺类以及糖类等客体分子,并可通过修饰受体分子来提高选择性识别客体的能力;其次介绍了该受体识别无机分子的研究现状,当前研究较多客体分子包括富勒烯、水分子、胍、双氧水等, π - π 共轭和氢键是该受体主要识别作用力;然后分别综述了该类受体分子在识别阳离子和阴离子方面的进展,前者包括有机阳离子、碱金属以及过渡金属,识别它们的主要作用力有配位键和氢键,后者包括无机阴离子和有机阴离子,识别它们的是电荷中性偶极作用力。然而,该类受体在制备和识别环境方面存在着不足,制备功能特定、性能稳定的寡聚芳酰胺受体分子是未来发展方向。

关键词:寡聚芳酰胺;识别;选择性

中图分类号:O625

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2016)03-0142-08

早在1953年,Watson和Crick^[1]发现记录生命遗传信息的DNA双螺旋结构,通过精确的氢键识别、配对来表达和传递遗传信息,从而决定了生物性状。在人工合成受体方面,1967年Pedersen^[2]偶然发现了冠醚并研究其对金属离子的选择性识别作用,引起了化学家对分子间相互作用的重视。Evan和Donald^[3-4]根据有机穴状分子对金属离子的识别作用提出了主客体化学概念;Lehn等人^[5-6]通过氮杂冠醚和穴醚对金属离子识别的研究促进了超分子化学的诞生。

在分子识别方面,大环化合物是一类研究较为广泛的主体分子,如冠醚^[7-8]、环糊精^[9-10]、杯芳烃^[11-12]、分子钳^[13-14]等,这类分子能有效地排列不同的识别位点,达到识别客体分子的目的。但大环分子大多合成效率较低,结构不易修饰,因此设计并高效合成具有某种选择特性的大环主体分子仍是一种挑战。

寡聚芳酰胺是一类由芳环作为构筑单元、酰胺键连接的结构稳定、骨架可调且侧链易于修饰的化合物^[15-18]。该类分子不仅具有合成简单、原料易得以及产率高等优点^[19-20],而且还通过羰基氧、酰胺氢或杂芳环上的氮,选择性地识别分子^[21-22]、离子^[23],在分离^[24-25]、催化^[26]、组装^[27-28]等方面表现出良好功能和性质。截止目前,基于寡聚芳酰胺类分子作为受体在识别方面的综述尚处于空白,结合笔者自身的研究成果^[16,18,23],本文主要介绍近些年来寡聚芳酰胺类受体在识别方面的最新研究进展,以期对相关领域的研究者提供参考和借鉴。

1 识别有机分子

寡聚芳酰胺及类似物酰胺类分子因具有含有氢键受体和供体,并借助分子空腔尺寸,选择性地识别可形成氢键的有机小分子,如水分子、醇类、胺类、糖类等。有学者利用分子内三中心氢键处于内部的寡聚芳酰胺五聚体、七聚体作为受体分子,研究它们对三醇和糖类分子的识别行为^[29]。实验结果发现这两种寡聚体对脂肪三醇和糖类分子均具有较好的结合能力。还有研究者设计并合成了不同链长的寡聚芳酰胺类1~3,并考察了它们对单糖a、b和二糖c识别性能(图1);结果发现,它们的结合常数随着主体分子长度增长和客体分子空间尺寸增大而增强;为了解释这一现象,研究者还对这3个主体分子的优势构象进行了计算机模拟^[30]。

* 收稿日期:2015-05-06 修回日期:2015-11-18 网络出版时间:2016-04-29 18:37

资助项目:重庆市高校创新团队的资助(No. KJTD201309)

作者简介:杨永安,男,工程师,博士,研究方向为环境监测与分析、分子识别,E-mail:yasn13@163.com;通信作者:许肖云,工程师,E-mail:xyya369@163.com

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.n.20160429.1837.026.html>

此外,研究者还发现具有 R 构型脯氨酸修饰的寡聚芳酰胺类分子 4 对 α -D-葡萄糖和 α -L-葡萄糖混合中的 α -D-葡萄糖分子具有选择性识别能力,识别比例高达 144 : 1(图 2)^[31]。这在分离和纯化这两种葡萄糖异构体方面具有潜在的应用,在主体分子上引入手性分子从而选择性地识别某一客体的策略,可能在设计其他主体分子方面具有指导和借鉴意义。

有研究者设计并合成了以吡啶为构筑单元的寡聚芳酰胺分子,通过质谱发现,该分子不仅可以识别脂肪类伯胺、仲胺和叔胺,而且还可以识别芳香胺和铵盐^[32]。通过核磁滴定方法发现受体分子与不同的胺和铵盐采取不同的识别模式。

Bao 等人^[33]合成了十七聚体 5(图 3),发现其中形成的预组织空腔能包裹线性的二烷基醇分子,例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇等,在氯仿中的结合常数为 $500 \sim 5\,000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ 。十四聚体 6(图 3)由于能形成双螺旋结构,因此能包裹更大的线性分子,例如 1,9-壬二醇、1,10-癸二醇^[34]。芳酰胺 7(图 3)结构中心含有吡啶-哒嗪-吡啶片段,使得两端的喹啉基螺旋取向相同,从而增大了中心空腔的直径,M-螺旋的构型能够包裹 L-酒石酸 d,而 L-螺旋的构型则能包裹 D-酒石酸 e^[35](图 3)。

2 识别无机分子

在众多无机分子中,富勒烯因拥有导电性、超导性、磁性等特殊的物理性质和结构,使之在催化、气体贮存、光学材料等方面具有广泛的用途。富勒烯家族拥有较多结构大小不同的同素异形体,如 C_{28} 、 C_{32} 、 C_{50} 、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{84} 、 \dots 、 C_{240} 、 C_{540} 等;因该类分子溶解性较差,不利于对它们进行分离和纯化。为此人们设计并合成了一系列具有一定共轭结构的分子,通过选择性地识别某种富勒烯,达到分离目的。目前报道较多的分子是卟啉或金属卟啉的衍生物^[36-40]。芳酰胺类分子尤其具有一定刚性结构的分子,也可借共轭的大 π 体系识别拥有 π 体系的富勒

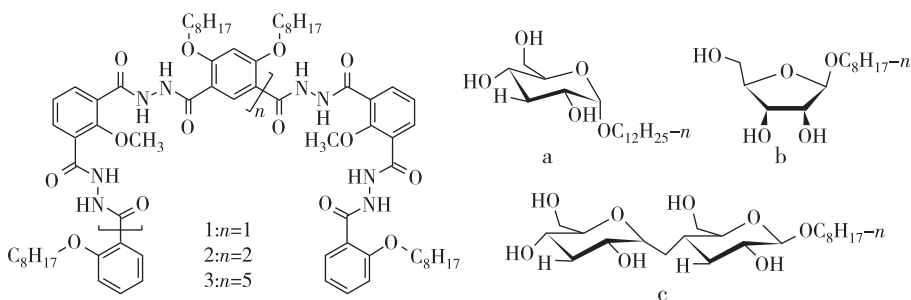


图 1 主体分子 1~3 和客体分子 a~c 的结构式

Fig. 1 The structures of hosts 1~3 and guests a~c

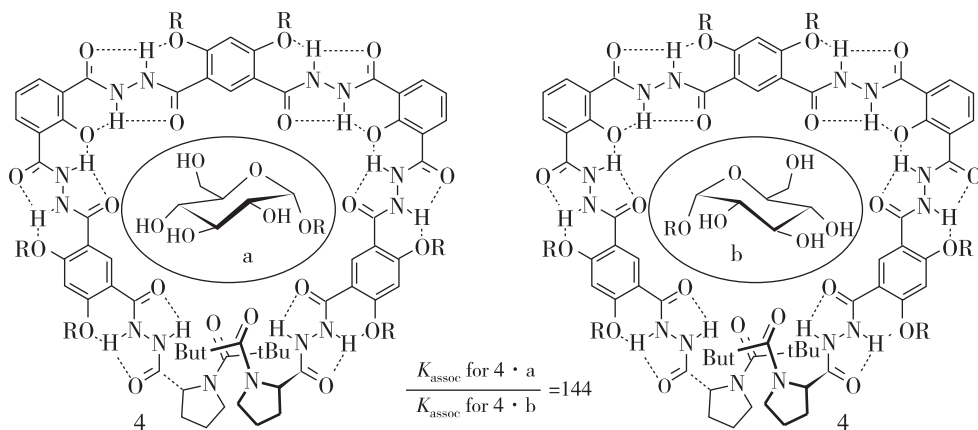


图 2 具有手性芳香酰肼折叠体分子在氯仿中对手性葡萄糖的识别

Fig. 2 Recognition of chiral aromatic hydrazide foldamer receptors for chiral glucoses in chloroform

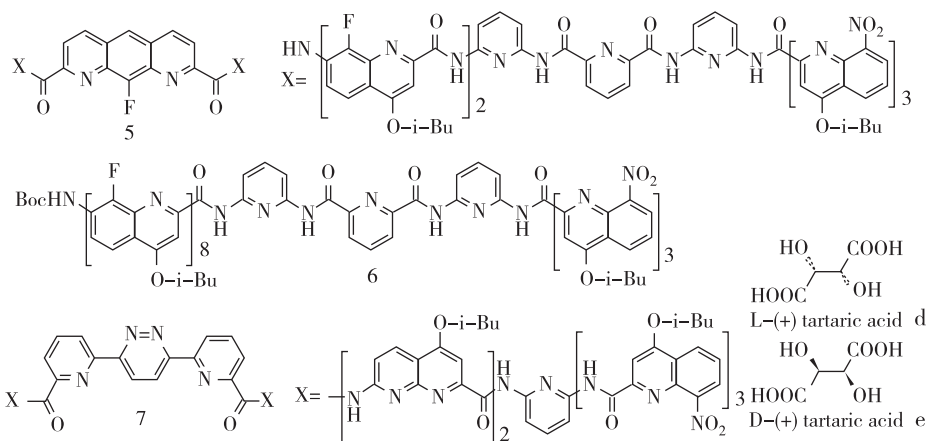


图 3 主体分子 5~7 和客体分子 d~e 结构式

Fig. 3 The structures of hosts 5~7 and guests d~e

Fig. 3 The structures of hosts 5~7 and guests d~e

烯分子。如有学者利用核磁共振氢谱、紫外-可见分光光谱和荧光光谱实验,发现分子内三中心氢键处于内部且近平面结构的六元芳酰胺大环分子对 C_{60} 具有较好的识别能力^[41]。还有研究通过改变酰胺键的形成方式,合成了锌卟啉衍生化的寡聚芳酰胺三聚体,并通过核磁共振氢谱和碳谱、紫外可见光谱、荧光光谱、圆二色谱等手段研究了这两种化合物对 C_{60} 、 C_{70} 和 C_{60} 衍生物的识别行为;实验结果发现这两个主体分子借助锌卟啉大的共轭 π 体系和 3 种富勒烯客体分子具有较强的结合能力,并运用紫外和荧光滴定实验对各自的结合常数进行了测定^[42]。类似地,有研究者设计了外围带 6 个锌卟啉的芳酰胺六聚体分子,且这 6 个卟啉基团呈等间距分布,该分子可同时结合 6 个 C_{60} 衍生物,形成 1:6 的复合物,滴定实验发现主客体之间具有 $3.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的结合常数^[43]。此外,有学者还利用六聚环芳酰胺和环三藜芦烯为构筑单元,通过点击反应连接而成的笼型分子对 C_{60} 和 C_{70} 具有很高的识别能力,在氯仿中对这两种客体分子的结合常数分别为 7.7×10^4 , $6.4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[44]。

Ong 等人^[45]设计并合成以吡啶为构筑单元的寡聚芳酰胺分子 8(图 4),由于该分子的空腔同时拥有氢键的供体和受体,使得该分子可络合两个水分子组成的分子簇,通过单晶结构发现这类分子簇形成的驱动力并非氢键,而是不同寻常的 $\text{H} \cdots \text{H}$ 作用力。Zhao 等人^[46]利用计算机模拟的手段,还系统地研究了不同长度的寡聚芳酰胺类分子识别水分子的行为,考察了它们络合水分子的影响因素。

Garric 等人^[47]报道了由分子内氢键驱动的寡聚芳酰胺化合物 9a(图 4),它通过螺旋折叠可以形成预组织的三维动态空腔,两端的喹啉二聚体使得该空腔在一定程度上是封闭的,从而可以包裹 1 个水分子。核磁共振数据证实了包裹结构的存在,并且空腔内外的水分子交换非常缓慢。该课题组^[48]还合成了九聚体 9b 和十一聚体 9c(图 4),发现化合物 9b 可以包裹 1 个水分子,而化合物 9c 包裹两个水分子。其他小的极性分子,例如胍、过氧化氢、甲酸都可以包裹在所形成的空腔中,但是与水的包结效果最好。

3 识别阳离子

Qin 等人^[49]报道了一系列五元环芳酰胺化合物对碱金属离子的识别作用。他们通过 X-单晶衍射、等温滴定热法和核磁共振等手段发现它们对碱金属离子有不同的识别能力;与冠醚的识别能力进行了比较,发现它的识别能力大于冠醚对碱金属的识别能力。此外,Sanford 等人^[21]还发现构筑单元为氮取代吡啶酮的五聚酰胺环形分子 10(图 5)与碱金属锂、钠、钾和铯离子形成稳定的络合物,这种络合物在阴离子(反粒子)的诱导作用下,形成一维纤维结构。由于阴离子的存在,削弱了阳离子之间的静电排斥作用,从而有利于自组装行为的发生。

Zhong 等人^[50]通过紫外-可见光谱研究了化合物 11(图 6)对碱金属、镧系和铜系在水与有机体系的液-液萃取性能。实验结果发现,含异辛基侧链的环[6]芳酰胺 11 对碱金属的萃取率为 20%~60%;而对镧系和铜系离子的萃取率高达 90%左右,由于主体浓度与客体浓度之比为 1:1,这说明化合物 11 对镧系和铜系金属离子的萃取性能非常好。在不加入协助萃取剂条件下,主体分子 11 对镧系和铜系离子具有高效萃取率,原因可能是它们具有稳固的分子骨架,而且其中空腔具有多个羰基氧,能很好地与镧系和铜系结合。Gong 等人^[15]研究发现环芳酰胺分子能选择性地识别胍离子(图 6)。在与 Li^+ 、 Na^+ 以及 NH_4^+ 等离子的竞争性络合实验中,根据质谱发现

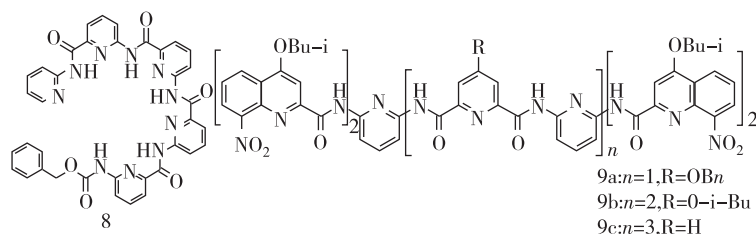


图 4 化合物 8 和 9 的结构式

Fig. 4 The structures of compounds 8 and 9

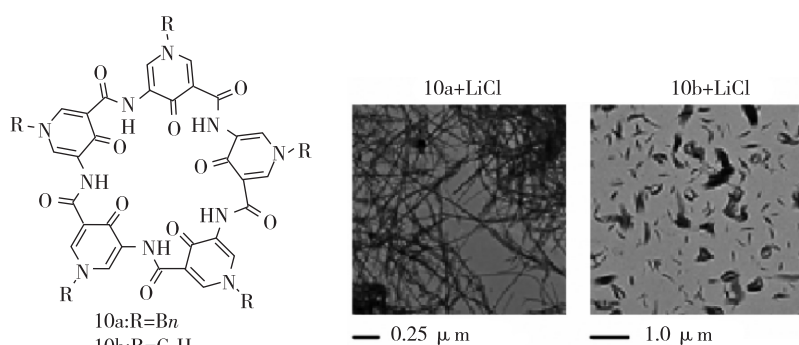


图 5 化合物 10 的结构式和 $10 \cdot \text{LiCl}$ 的透射电影图

Fig. 5 The structure of compound 10 and the SEM images of $10 \cdot \text{LiCl}$

化合物 11 与胍离子形成的络合物占有绝对优势。

同时, Yang 等人^[51]还考察了由三中心氢键固定的弯月形寡聚芳酰胺 12~14(图 7)对过渡金属离子的液-液萃取性能。实验结果发现这 3 种主体分子在对 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等过渡金属离子的萃取能力比较中,对 Hg^{2+} 离子的萃取能力最好。拥有 6 个羰基氧的化合物 12 对 Hg^{2+} 离子的萃取率为 83.3%,对其他金属离子的萃取率最高仅为 35.1%。而主体分子 13 和 14 对 Hg^{2+} 离子的萃取率分别 51.2% 和 46.4%,对其他金属离子萃取率大多在 10% 以下。这种现象表明弯月形寡聚芳酰胺 12~14 对 Hg^{2+} 离子具有选择性识别,而且这种识别能力与羰基氧的数目成正比。Gong^[15]还发现了非闭环的芳酰胺六聚体能够高选择性地识别胍的衍生物。研究发现化合物 15a(图 7)在与正新基胍离子、 Cs^+ 、 Rb^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 NMe_4^+ 等离子的竞争性络合时,该分子仅能络合正新基胍离子。令人惊奇的是,即使胍离子与正新基胍离子同时存在时,此分子也只能络合正新基胍离子。选用乙基胍离子也得到同样的结论,这表明该分子对胍衍生物的认识具有高选择性。当去掉化合物 15a 末端的甲基,即成为化合物 15b(图 7)时,再对胍离子与之衍生物进行同样的竞争络合实验,发现化合物 15b 不仅能络合正新基胍而且还能络合胍离子。根据这两个化合物模拟结果,发现化合物 15a 末端的甲基不与分子骨架共平面,而是向分子骨架的一侧凹陷,导致整个平面骨架形成一个缺口,这正好可容纳客体分子中的正新基,再借助形成的氢键,使得在竞争络合过程中,化合物 15a 优先络合正新基;而化合物 15b 的整个骨架呈现出完全平面构象,形成了一个即将闭合的环状结构,这导致了在络合时主体分子骨架与烷基链正新基存在空间位阻,从而降低了主体对正新基胍的络合能力。这一发现深化了主体结构对客体识别重要性的认识,并对设计络合不同客体的主体分子具有一定的指导意义和参考价值。

He 等研究者^[52]发现单体间苯二胺和单体间苯二酰氯直接缩合得到的芳酰胺聚合物对稀土金属 Th 离子具有较好的选择性识别能力,其萃取率高达 89.4%,而其他稀土金属离子在 36%~48%。此外, Gao 等人^[53]发现利用荧光性能的黄豆素修饰的芳酰胺三聚体可作为 Th 离子的荧光探针。

Yi 等人^[54]合成了一系列分子内三中心氢键处于内部的寡聚芳酰胺分子 16(图 8),并研究它们对二正新基氯化铵和正癸基氯化铵的络合性能。通过荧光滴定的方法发现这一系列酰胺类分子对前者的识别能力不及后者的大,对同一种客体分子而言,5 个芳环构筑的寡聚体($n=3$)的结合常数最大。Li 等研究者^[55]发现在三氟乙酸存在下,化合物 17(图 8)与烷基铵通过分子间氢键(N-H...O)

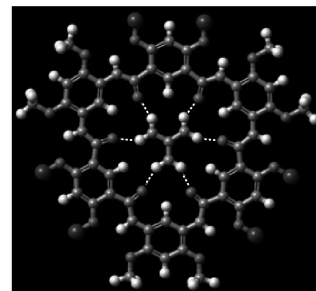
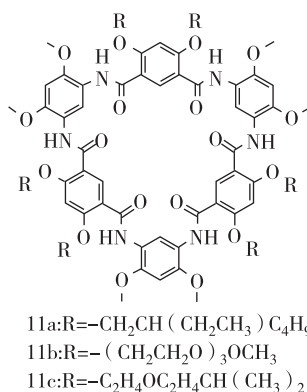


图 6 化合物 11 的结构及其对胍离子的高选择性识别

Fig. 6 The structure of 11 and its highly selectivity for recognition for the guanidinium ion

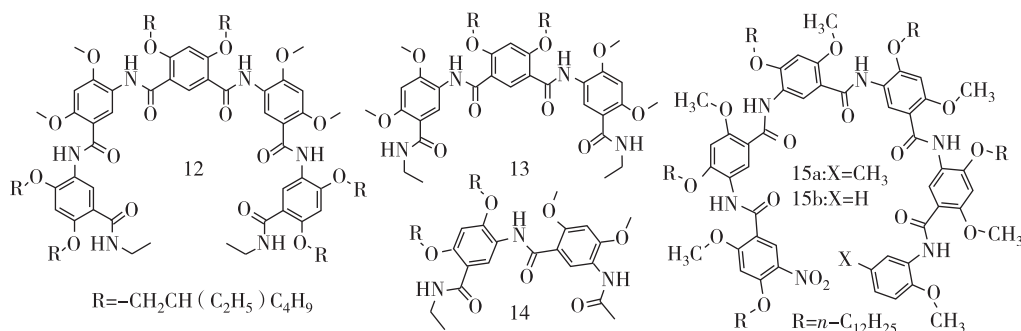


图 7 化合物 12~15 的结构式

Fig. 7 The structures of compounds 12~15

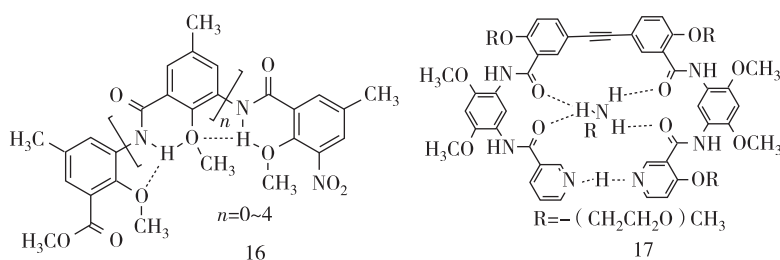


图 8 化合物 16 和 17 的结构式

Fig. 8 The structures of compounds 16 and 17

作用,与烷基铵形成了 1:1 的络合物。

4 识别阴离子

寡聚芳酰胺对阴离子的识别主要是由酰胺基团中的氢原子通过电荷中性偶极作用(Charge-neutral dipoles)实现的^[56]。早在 1986 年,第一个识别阴离子的酰胺类笼型分子被报道^[57],首先利用三胺分子和三酰氯分子在碱作用下反应得到三酰胺笼型分子,该分子在二氯亚砷中可识别四叔丁基氯化铵分子。从此以后,人们设计不同结构的芳酰胺类环形分子来识别不同的阴离子。如人们利用 L-型双硫丙氨酸二甲酯和 2,6-二酰氯吡啶合成的基于双硫丙氨酸环芳酰胺分子可识别一系列烷基二羧酸根离子^[58],并发现在不同长度的四丁基烷基二羧铵盐 $((\text{CH}_2)_n(\text{CO}_2\text{H})_2, n=1, 2, 3, 4)$ 中,主客体在氯仿中的化学计量比为 1:1,而且当 $n=3$ 时的结合常数最高($K_a=369 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

Szumna 等人^[59]合成了化合物 18(图 9),较为刚性的结构使得所有的酰胺氢原子都指向内部,预组织形成了缺电的空腔。结果显示,该空腔对 AcO^- 和 H_2PO_4^- 的络合能力最强。Job plots 实验证明该化合物与所有测试的阴离子都形成了 1:1 的络合物。单晶结构显示由于 Cl^- 的尺寸较大,不能与分子空腔较好的匹配,因此化合物 18 与 Cl^- 的结合常数比半径较小的 F^- 低。

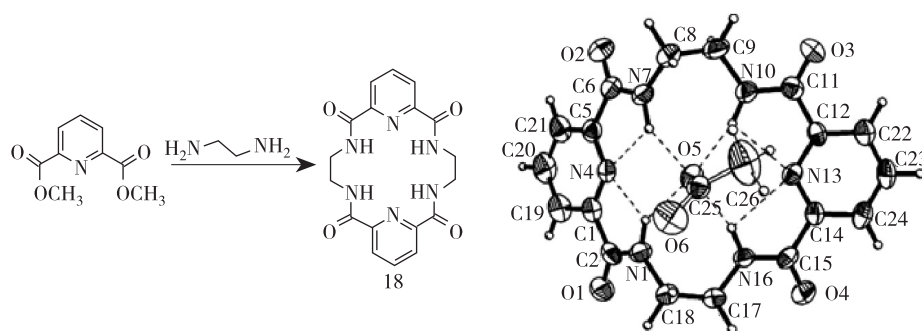


图 9 化合物 18 的合成及其识别醋酸根的单晶结构图

Fig. 9 Synthesis of compound 18 and its X-ray structure of $18 \cdot \text{AcO}^-$ complex

Hossain 等人^[60]发现芳酰胺化合物 19(图 10)能优先结合 H_2PO_4^- 和 HSO_4^- ,在氯仿中的结合常数分别达到了 $4.5 \times 10^5, 3.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。所测试的阴离子与主体分子均形成 1:1 的络合物。单晶结构显示与 HSO_4^- 形成“三明治”形状结构,化合物 19 具有一定的碱性,使得 HSO_4^- 脱去质子,从而增加了阴离子的电负性, SO_4^{2-} 中的每个氧原子与两个酰胺氢配位。Gale 等人^[61]合成了以吡咯为中心的寡聚芳酰胺化合物 20(图 10),研究了它对阴离子 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 H_2PO_4^- 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ 的结合能力,发现在二氯亚砷和重水混合溶剂中,化合物 20 对 H_2PO_4^- 的结合常数最大,达到 $2500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Choi 等人^[62]合成了含 3 个酰胺基

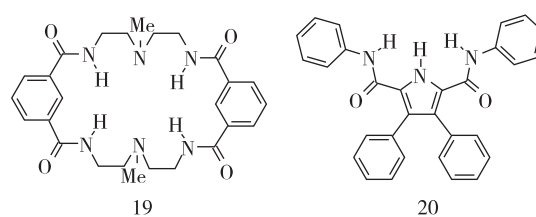


图 10 化合物 19 和 20 的结构式

Fig. 10 The structures of compounds 19 and 20

团,随着阴离子的加入,酰胺质子先向高场移动,当阴离子加入量大于 0.5 当量时,酰胺质子连续向低场移动,表明主客体之间先形成了 2:1 的络合物,最后形成了稳定的 1:1 络合物。

5 结论与展望

近些年来,具有合成简单、原料易得以及产率高等优点的寡聚芳酰胺受体分子在识别方面有了长足发展,人们对于分子间相互作用的类型与性质已经有了一定的认识和研究,利用这些分子间相互作用设计并制备了很多新型的材料,在催化、分离和组装方面具有潜在的应用。然而在这方面的研究还处于初级阶段,还有很多问题亟待解决,且与产业化还有相当距离。目前,人们设计的受体分子还仅限于在相对简单、静止的环境中表现出较好的性能,然而生物体内的分子识别作用是发生在复杂且动态环境中,因此人工合成材料的性能与生物分子相比还有很大的差距,这表明在设计并合成具有某种特定功能、性能稳定的受体分子还有很长的路要走。

参考文献:

- [1] Watson J D, Crick F H C. Molecular structure of nucleic acids; a structure for deoxyribose nucleic acid[J]. *Nature*, 1953, 171(4356): 737-738.
- [2] Pederson C J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1967, 89(26): 7017-7036.
- [3] Evan P K, Merrell G S, Lynn R S, et al. Chiral recognition in molecular complexing [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1973, 95(8): 2692-2693.
- [4] Donald J C, Jane M C. Design of complexes between synthetic hosts and organic guests[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1978, 11(1): 8-14.
- [5] Lehn J M. Cryptates: The chemistry of macropolycyclic inclusion complexes. *Accounts of Chemical Research*, 1978, 11(2): 49-57.
- [6] Graf E, Kintzinger J P, Lehn J M, et al. Molecular recognition. selective ammonium cryptates of synthetic receptor molecules possessing a tetrahedral recognition site [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, 104(6): 1672-1678.
- [7] 刘育, 张衡益. 冠醚的分子设计及其识别性质研究进展[J]. *有机化学*, 2002, 22(2): 91-100.
Liu Y, Zhang Y H. Progress in molecular design and recognition of crown ethers[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2002, 22(2): 91-100.
- [8] Badis M. Enantiomeric recognition of amino acids by amphiphilic crown ethers in langmuir monolayers[J]. *Langmuir*, 2004, 20(15): 6259-6267.
- [9] Breslow R, Halfon S, Zhang B. Molecular recognition by cyclodextrin dimers[J]. *Tetrahedron*, 1995, 51(2): 377-388.
- [10] Breslow R, Zhang B. Cholesterol recognition and binding by cyclodextrin dimers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(35): 8495-8496.
- [11] 刘陆智, 寇玉辉, 汪凌云, 等. 杯芳烃手性识别在核磁中的检测[J]. *有机化学*, 2011, 31(70): 964-972.
Liu L Z, Kou Y H, Wang L Y, et al. Chiral recognition based on calixarene by NMR[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2011, 31(70): 964-972.
- [12] Bitter I, Koszegi E, Grun A, et al. Synthesis of chiral 1,3-calyx[4] (crown-6) ethers as potential mediators for asymmetric recognition processes[J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2003, 14(8): 1025-1035.
- [13] 曾碧涛, 赵志刚, 叶英, 等. 芳酰胺分子对阴离子的识别研究[J]. *化学研究与应用*, 2009, 21(9): 1279-1284.
Zeng B T, Zhao Z G, Ye Y, et al. Recognition of aromatic amide molecular tweezers for anions[J]. *Chemical Research and Application*, 2009, 21(9): 1279-1284.
- [14] 杨学军, 赵志刚, 李晖, 等. 脱氧胆酸手性分子对的微波合成及其对中性分子的识别性能研究[J]. *化学研究与应用*, 2008, 20(11): 1447-1453.
- Yang X J, Zhao Z G, Li H, et al. Microwave assisted synthesis of chiral molecular tweezers based on deoxycholic acid and its recognition properties for neutral molecules [J]. *Chemical Research and Application*, 2008, 20(11): 1447-1453.
- [15] Gong B. Hollow crescents, helices, and macrocycles from enforced folding and folding-assisted macrocyclization[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41(10): 1376-1386.
- [16] 杨永安, 冯文, 袁立华. 环芳酰胺的合成及自组装行为[J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32(9): 1950-1961.
Yang Y A, Feng W, Yuan L H. Synthesis of cycloaramides and self-assembly behaviors[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2011, 32(9): 1950-1961.
- [17] He Y Z, Xu M, Gao R Z, et al. Two-component supramolecular gels derived from amphiphilic shape-persistent cyclo[6]aramides for specific recognition of native arginine [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(44): 12028-12033.
- [18] 杨永安, 袁立华, 胡晋川, 等. 带极性侧链的环[6]芳酰胺的球形自组装[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(6): 1557-1564.
Yang Y A, Yuan L H, Hu J C, et al. Spherical assemblies of a cyclo[6]aramide with polar side chains[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(6): 1557-1564.
- [19] Yuan L H, Feng W, Yamato K, et al. Highly efficient, one-step macrocyclizations assisted by the folding and preorganization of precursor oligomers[J]. *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126(36): 11120-11121.
- [20] Feng W, Yamato K, Yang L Q, et al. Efficient kinetic macrocyclization[J]. *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131(7): 2629-2637.
- [21] Sanford A R, Yuan L H, Feng W, et al. Cyclic aromatic oligoamides as highly selective receptors for the guanidinium ion[J]. *Chemical Communication*, 2005, 37(37): 4720-4722.
- [22] Yamato K, Yuan L H, Feng W, et al. Crescent oligoamides as hosts: conformation-dependent binding specificity[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2009, 7(18): 3643-3647.
- [23] Yang Y A, Feng W, Hu J C, et al. Strong aggregation and directional assembly of aromatic oligoamide macrocycles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(46): 18590-18593.
- [24] Brooks S J, Gale P A, Light M E. Anion-binding modes in a macrocyclic amidourea [J]. *Chemical Communication*, 2006, 41(41): 4344-4346.
- [25] Abe H, Chida Y, Kurokawa H, et al. Selective binding of

- D_{2h} -symmetrical, acetylenelinked pyridine/pyridone macrocycles to maltoside[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2011, 76(9): 3366-3371.
- [26] Höger S, Meckenstock A, D. Template-directed synthesis of shape persistent macrocyclic amphiphiles with convergently arranged functionalities[J]. *Chemistry-A European Journal*, 1999, 5(6): 1686-1691.
- [27] Ren C L, Maurizot V, Zhao H Q, et al. Five-fold-symmetric macrocyclic aromatic pentamers: high-affinity cation recognition, ion-pair-induced columnar stacking, and nanofibrillation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(35): 13930-13933.
- [28] Wu X X, Liu R, Gong B, et al. Discrete stacking of aromatic oligoamide macrocycles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(18): 5879-5882.
- [29] Shao X B, Yi H P. Hydrogen bonding mediated oligobenzamide foldamer receptors that efficiently bind a triol and saccharides in chloroform[J]. *New Journal of Chemistry*, 2005, 29(9): 1213-1218.
- [30] Hou J L, Shao X B, Chen G J, et al. Hydrogen bonded oligohydrazide foldamers and their recognition for saccharides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(39): 12386-12394.
- [31] Li C, Wang G T, Yi H P, et al. Diastereomeric recognition of chiral foldamer receptors for chiral glucoses[J]. *Organic Letters*, 2007, 9(9): 1797-1800.
- [32] Ong W Q, Zhao H Q, Sun C, et al. Patterned recognitions of amines and ammonium ions by a pyridine-based helical oligoamide host[J]. *Chemical Communication*, 2012, 48(51): 6343-6345.
- [33] Bao C, Kauffmann B, Gan Q, et al. Converting sequences of aromatic amino acid monomers into functional three-dimensional structures: second-generation helical capsules[J]. *Angewandte Chemie*, 2008, 120(22): 4221-4224.
- [34] Bao C, Gan Q, Kauffmann B, et al. A self-assembled foldamer capsule: combining single and double helical segments in one aromatic amide sequence[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2009, 15(43): 11530-11536.
- [35] Ferrand Y, Kendhale A M, Kauffmann B, et al. Diastereoselective encapsulation of tartaric acid by a helical aromatic oligoamide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(23): 7858-7859.
- [36] Zhang C X, Wang Q, Long H, et al. A highly C₇₀ selective shape-persistent rectangular prism constructed through one-step alkyne metathesis[J]. *Journal of the American Chemical Society* 2011, 133(51): 20995-21001.
- [37] Yanagisawa M, Tashiro K, Yamasaki M, et al. Hosting fullerenes by dynamic bond formation with an iridium porphyrin cyclic dimer: a "chemical friction" for rotary guest motions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(39): 11912-11913.
- [38] Gil-Ramirez G, Karlen S D, Shundo A, et al. A cyclic porphyrin trimer as a receptor for fullerenes[J]. *Organic Letters*, 2010, 12(15): 3544-3547.
- [39] Furuyama T, Ogura Y, Yoza K, et al. Superazaporphyrins: meso-pentaazapentaphyrins and one of their low-symmetry derivatives[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124(44): 11272-11276.
- [40] Zhang C X, Long H, Zhang W. A C₈₄ selective porphyrin macrocycle with an adaptable cavity constructed through alkyne metathesis[J]. *Chemical Communication*, 2012, 48(48): 6172-6174.
- [41] Zhu Y Y, Li C, Li G Y, et al. Hydrogen-bonded aryl amide macrocycles: synthesis, single-crystal structures, and stacking interactions with fullerenes and coronene[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2008, 73(5): 1745-1751.
- [42] Wu Z Q, Shao X B, Li C, et al. Hydrogen-bonding-driven preorganized zinc porphyrin receptors for efficient complexation of C₆₀, C₇₀, and C₆₀ derivatives[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(49): 17460-17468.
- [43] Hou L L, Yi H P, Shao X B, et al. Helicity induction in hydrogen-bonding-driven zinc porphyrin foldamers by chiral C₆₀-incorporating histidines[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(5): 796-800.
- [44] Wang L, Wang G T, Zhao X, et al. Hydrogen bonding directed quantitative self-assembly of cyclotrimeratrylene capsules and their encapsulation of C₆₀ and C₇₀[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2011, 76(9): 3513-3535.
- [45] Ong W Q, Zhao H Q, Fang X, et al. Encapsulation of conventional and unconventional water dimers by water binding foldamers[J]. *Organic Letters*, 2011, 13(12): 3194-3197.
- [46] Zhao H Q, Ong W Q, Fang X, et al. Synthesis, structural investigation and computational modelling of water-binding aquafoldamers[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2012, 10(6): 1172-1180.
- [47] Garric J, Leger J M, Huc I. Molecular apple peels[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(13): 1954-1958.
- [48] Garric J, Léger J M, Huc I. Encapsulation of small polar guests in molecular apple peels[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2007, 13(30): 8454-8462.
- [49] Qin B, Ren C L, Ye R J, et al. Persistently folded circular aromatic amide pentamers containing modularly tunable cation-binding cavities with high ion selectivity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(28): 9564-9566.
- [50] Zhong L J, Chen L, Feng W, et al. Shape-persistent macrocycles: efficient extraction towards lanthanide and actinide elements[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macro-*

- cyclic Chemistry, 2012, 72(3/4): 367-373.
- [51] Yang X S, Chen L, Yang Y A, et al. Synthesis of crescent aromatic oligoamides with preorganized chelating groups and their extraction towards transition metal ions [J]. Journal of Hazardous Material, 2012, 217/218(3): 171-176.
- [52] He L T, Jiang Q, Jia Y M, et al. Solvent extraction of thorium(IV) and rare earth elements with novel polyaramide extractant containing preorganized chelating groups [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013, 88(10): 1930-1936.
- [53] Gao R Z, Hu J C, Zhang K, et al. Highly selective fluorescent recognition towards Th^{4+} based on coumarin-derivatized crescent aromatic oligoamide [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2013, 31(5): 689-694.
- [54] Yi H P, Li C, Hou J L, et al. Hydrogen bonding-induced oligoanthranilamide foldamers. Synthesis, characterization, and complexation for aliphatic ammonium ions [J]. Tetrahedron, 2005, 61(33): 7974-7980.
- [55] Li C Z, Li Z T, Gao X, et al. Hydrogen bonded semi-rigidified bispyridyl-incorporating aryl amide oligomers: efficient 'C'- styled receptors for aliphatic ammoniums, a remarkable protonation effect and chiral induction [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2007, 25(10): 1417-1422.
- [56] Choi K, Hamilton A D. Macrocyclic anion receptors based on directed hydrogen bonding interactions [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2003, 240(1/2): 101-110.
- [57] Pascal R A, Spergel Jr, Van Engen J D. Synthesis and X-ray crystallographic characterization of a (1, 3, 5) cyclophane with three amide N-H groups surrounding a central cavity. A neutral host for anion complexation [J]. Tetrahedron Letters, 1986, 27(35): 4099-4102.
- [58] Ranganathan D, Haridas V, Karle I L. Cystinophanes, a novel family of aromatic-bridged cystine cyclic peptides: synthesis, crystal structure, molecular recognition, and conformational studies [J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120(12): 2695-2702.
- [59] Szumna A, Jurczak J. A new macrocyclic poly lactam-type neutral preceptor for anions-structural aspects of anion recognition [J]. European Journal of Organic Chemistry, 2001, 2001(21): 4031-4039.
- [60] Hossain M A, Llinares J M, Powell D, et al. Multiple hydrogen bond stabilization of a sandwich complex of sulfate between two macrocyclic tetraamides [J]. Inorganic Chemistry, 2001, 40(13): 2936-2937.
- [61] Gale P A, Camiolo S, Tizzard G J, et al. 2-Amidopyrroles and 2, 5-diamidopyrroles as simple anion binding agents [J]. Journal of Organic Chemistry, 2001, 66(23): 7849-7853.
- [62] Choi K, Hamilton A D. Selective anion binding by a macrocycle with convergent hydrogen bonding functionality [J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(10): 2456-2457.

Progress in Molecular Recognition of Aromatic Oligoamide Compounds as Synthetic Receptors

YANG Yongan¹, HU Jinchuan², XU Xiaoyun¹, ZHANG Kai¹, TANG Hongjun¹

(1. Suining Environmental Monitoring Center, Suining Sichuan 629000;

2. College of Chemistry, Key Laboratory of Green Synthesis and Applications, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: Aromatic oligoamide compounds are a class of aromatic ring as building units, the link of amide bond stable compounds, due to exhibiting special recognition ability to guest molecules by containing hydrogen donor and receptor, now they has become one of hot research fields in the world. In this review, according to the related papers at home and abroad in recent years, firstly we summarized the recent progress in molecular recognition of aromatic oligoamide compounds as synthetic receptors to organic molecules, the viewpoint that the guests molecules containing alcohol, amine and sugar were recognized by hydrogen bonding was accepted at present, and the selectivity recognition ability can be enhanced by modified receptors. Secondly, their current situation in molecular recognition to inorganic molecules was introduced, fullerene, water molecule, hydrazinium, hydrogen peroxide as guest molecules were researched frequently, which were recognized by π - π interaction and hydrogen bonding. Next, the recent progress of the receptors in molecular recognition to cation and anion were summarized, the former mainly contained organic cation, alkali metal and transition metal, which were recognized by coordination and hydrogen bonding. The latter contained inorganic anion and organic anion, which were recognized by charge-neutral dipoles. However, this kind of receptor molecules existing the shortcomings in synthesis and recognition condition fields were mentioned, and the receptors with given function and well stability will develop trends in the future.

Key words: aromatic oligoamide; recognition; selectivity