基于柱[n]芳烃(准)轮烷的研究进展

吴旋^a 段群鹏^{a,b} 倪梦飞^a 胡晓玉^{*,a} 王乐勇^{*,a}^(a) 超分子化学与智能材料实验室 南京大学化学化工学院 南京 210093^(b) 河南工程学院材料与化学工程系 郑州 450007

摘要 柱芳烃作为一类新型的大环主体分子,自2008年首次报道以来,引起了人们,特别是化学家的广泛关注。目前,它已在分子识别、(准)轮烷、超分子聚合物、分子弹簧、智能跨膜离子通道、囊泡、金属有机骨架结构等众多研究领域作为重要模块得到初步的应用。主要将以柱芳烃作为主体大环分子来构筑(准)轮烷的研究进展进行简要的综述,同时还介绍了基于柱芳烃的(准)聚轮烷的研究概况,并对未来的发展作了进一步展望。

关键词 柱[n]芳烃; (准)轮烷; (准)聚轮烷

Recent Advances of (Pseudo) Rotaxanes Constructed by Pillar[n]arenes

Wu, Xuan^a Duan, Qunpeng^{a,b} Ni, Mengfei^a Hu, Xiaoyu^{*,a} Wang, Leyong^{*,a}^(a) Laboratory for Supramolecular Chemistry and Dynamic Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093^(b) Department of Materials and Chemical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 450007

Abstract Pillar[n]arenes, as a new generation of macrocyclic host molecules, have attracted widely attention since their discovery in 2008. They have been applied in the field of molecule recognition, rotaxanes, supramolecular polymers, molecular springs, artificial transmembrane channels, vesicles, and metal-organic frameworks (MOFs). In this review, the recent advances of (pseudo)rotaxanes constructed by pillar[n]arenes are reviewed. Meanwhile, the advances of poly(pseudo)rotaxanes based on pillar[n]arenes are also briefly summarized.

Keywords pillar[n]arenes; (pseudo)rotaxanes; poly(pseudo)rotaxanes

超分子化学^[1,2]是一门研究通过分子间相互作用构筑的分子聚集体的化学,它作为化学的一个独立分支,淡化了无机化学与有机化学的界限,而且实际上已经成为化学、物理学、材料科学以及生命科学的一个交叉前沿领域。超分子化学的目标之一就是构筑复杂的、高度有序的,并且具有特定功能的分子机器,希望它们能够用于信息的翻译、存储、处理和调度,就像自然界生物体内发现的复杂的分子机器一样^[3-5]。

轮烷作为一类机械互锁的分子,由于其特殊的拓扑结构^[6,7],以及在分子机器方面具有的潜在应用^[5,8,9],而越来越受到人们的关注。轮烷的结构通常包含两个部分:线性的分子和套在杆状分子上的环状分子,线状分

子的两侧是大体积的封端基团以防止环的滑脱^[7,9]。轮烷特殊的机械互锁结构决定了它在纳米功能材料和分子机器等方面有很广阔的潜在应用前景,因此倍受化学家们的青睐。准轮烷是一类在结构上与轮烷非常相似的超分子组装体,只是它的杆状分子的两端没有封端基团,可以认为它是轮烷的前体^[10,11]。然而,轮烷和准轮烷之间的界线具有一定的模糊性,温度和溶剂等因素也对轮烷和准轮烷的形成有很大的影响^[12]。最简单的轮烷结构由一个线性分子和一个环状分子构成,可用[2]轮烷表示(图1, a);相对应的,最简单的准轮烷则用[2]准轮烷来表示(图1, b)。由一个(或 $n-1$ 个)线性分子和 $n-1$ 个(或 1 个)环状分子构成的轮烷(准轮烷)用[n]轮烷

* E-mail: huxy@nju.edu.cn, lywang@nju.edu.cn

Received December 15, 2013; revised January 16, 2014; published online January 22, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21202083) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK2011055).

国家自然科学基金(No. 21202083)和江苏省自然科学基金(No. BK2011055)资助项目。

([*n*]准轮烷)表示. 迄今为止, 在轮烷和准轮烷的研究中, 寻找新的大环主体分子和其客体分子仍是科学家们关注的主要问题之一.

图1 轮烷(a)和准轮烷(b)的示意图

Figure 1 The structures of rotaxane (a) and pseudorotaxane (b)

2008年, 柱芳烃作为新一类大环主体首先由Ogoshi课题组^[13]和曹德裕课题组^[14]独自发现(图2), 它是一种由对苯二酚及其衍生物在苯环的对位通过亚甲基桥连而形成的环状寡聚体. 最常见的柱芳烃由5个或者6个对苯二酚单元构成, 分别对应为柱[5]芳烃^[13]和柱[6]芳烃^[14]. 随后, 高阶的柱[7]芳烃、柱[8]芳烃、柱[9]芳烃, 以至柱[10]芳烃也由侯军利等^[15,16]报道出来, 但产率较低. 柱芳烃由于其具有高度对称且刚性的柱状空腔结构, 因此它们对不同结构的客体分子均具有很好的识别选择性^[17,18]. 其次, 柱芳烃两端各有多个羟基, 易于衍生化, 这样可以进一步增强其与客体分子的识别作用^[19-21]. 此外, 柱芳烃也可以进一步修饰转变成水溶性柱芳烃^[22-27], 这在很大程度上丰富了其在生命科学领域的应用^[28-30]. 正是由于柱芳烃具有良好的主客体识别性能, 使得其在轮烷和准轮烷等分子机器的构筑方面有着广泛的潜在应用, 本文主要对柱芳烃在构建准轮烷和轮烷方面的研究进行简要综述, 以起到抛砖引玉之作用.

图2 柱[*n*]芳烃的结构

Figure 2 The structure of pillar[*n*]arene

1 基于柱芳烃的准轮烷研究

柱芳烃和客体分子形成准轮烷结构主要是基于主客体分子之间的超分子作用力, 这些作用力主要包括电子供体和受体之间的电荷转移、氢键、亲疏水作用、C—H $\cdots\pi$ 作用和阳离子 $\cdots\pi$ 等作用, 通常形成准轮烷都是几种作用力协同作用的结果. 按照客体分子种类的不同, 可以初步将基于柱芳烃的准轮烷分为三大类: (1)柱芳烃和正电性客体分子形成的准轮烷, (2)柱芳烃与负电

性客体形成的准轮烷, (3)柱芳烃与中性分子形成的准轮烷.

1.1 与正电性客体分子形成的准轮烷

目前为止, 和柱芳烃形成准轮烷的正电性客体分子主要有吡啶盐及联吡啶盐的衍生物, 铵盐以及咪唑盐分子, 下面将按照客体分子的不同, 对其形成的准轮烷进行简要综述.

1.1.1 与吡啶盐及联吡啶盐衍生物形成的准轮烷

Ogoshi课题组^[13]首次进行了这方面的研究工作, 在报道的首例柱芳烃合成的文献中, 第一次研究了全烷基柱[5]芳烃 **H1** 与联吡啶盐 **G1** 和吡啶盐 **G2** 的主客体化学(图3), 发现这两个客体分子在丙酮中均能与主体分子形成[2]准轮烷结构, 这也是首例基于柱芳烃的准轮烷. 此外, 他们还研究发现主体分子 **H1** 在氯仿和丙酮的混合溶剂中(*V*:*V*=1:1)中可以通过分子间的氢键作用形成纳米管状结构, 而加入客体分子 **G3** 之后, 可以将这个管状结构破坏^[31]. 在此研究基础上, 该课题组还利用水溶性柱芳烃 **H2** 与百草枯分子 **G4** 形成了[2]准轮烷(图3), 其驱动力主要有静电作用、亲疏水作用和电荷转移作用^[32]. 随后, 他们合成了用乙氧基链修饰的柱[5]芳烃 **H3**, 它也可以与联吡啶的衍生物 **G5** 在水相中形成[2]准轮烷结构(图3). 对于 **H3** 分子, 它的水溶液在 25 °C 时表现为澄清的溶液, 而在 55 °C 时溶液则变得浑浊, 这时若加入客体分子 **G5** 则又会恢复澄清状态. 主要是由于形成准轮烷之后, 准轮烷之间的排斥作用会阻止 **H3** 分子之间的聚合^[33]. 此外, 该课题组也对全甲基的柱芳烃 **H4** 与吡啶盐 **G6** 分子形成[2]准轮烷进行了研究(图3)^[34].

李春举课题组^[35]也在这方面做了深入细致的研究工作. 他采用同样的主体分子 **H1**, 研究它和一系列客体分子(**G7**~**G17**)形成准轮烷的情况(图4). 首先, 对于联吡啶类化合物, 他详细地研究了烷基链的长短以及取代基团的大小对其形成准轮烷性质的影响, 对于长链取代基分子 **G9**, 在溶液中可以形成[2]准轮烷和[3]准轮烷, 而对于较大的取代基分子 **G11**, 则无法形成准轮烷. 其次, 对于双吡啶盐的衍生物, 也能形成[2]准轮烷, 不过需确保中间桥联的亚甲基链长度不能过短(**G6**), 且桥联基团不能太大(**G17**). 随后, 他又在水相中利用水溶性柱[5]芳烃 **H5** 和 1,4-双吡啶盐及其衍生物形成[2]准轮烷^[36]. 对于末端基团较大的客体分子 **G20**, 由于柱[5]芳烃的空腔太小^[17,18,37], 客体分子无法穿过柱[5]芳烃的空腔, 柱芳烃只能结合在吡啶环上形成准轮烷.

黄飞鹤课题组^[27]利用官能化的柱[5]芳烃主体 **H6** 和 **H7**(图5), 借助主客体之间的协同作用, 提高了所形成的准轮烷的稳定性. 在这个体系中, 由于在主体分子上

图3 Ogoshi 课题组合成的基于吡啶盐客体的柱芳烃准轮烷的主客体结构

Figure 3 The host and guest structures of pseudotaxanes formed by pyridine salts and pillar[5]arenes reported by Ogoshi's group

图4 李春举课题组合成的基于吡啶盐客体的柱芳烃准轮烷的主客体结构

Figure 4 The host and guest structures of pseudotaxanes formed by pyridine salts and pillar[5]arenes reported by Li's group

修饰了富电子的萘环, 它可以与客体分子上缺电子的吡啶环产生较强的电荷转移作用, 因而使得其结合常数显著增大. 该课题组还进一步利用空腔较大的柱[6]芳烃

进行了准轮烷构筑的研究. 首先, 利用全羟基的柱[6]芳烃(图 5) **H8** 和百草枯分子 **G10**(图 4)形成[2]准轮烷^[38]. 随后, 他们又利用水溶性柱[6]芳烃 **H9** 分别和吡啶盐分

图5 黄飞鹤课题组合成的基于吡啶盐客体的柱芳烃准轮烷的主客体结构

Figure 5 The host and guest structures of pseudotaxanes formed by pyridine salts and pillar[*n*]arenes reported by Huang's group

子 $\mathbf{G29}^{[26]}$ 以及联吡啶盐分子 $\mathbf{G30}^{[39]}$ 形成[2]准轮烷(图5), 这方面的工作为柱芳烃在载药以及纳米技术方面的应用奠定了基础。另外该课题组 $^{[40]}$ 还利用了百草枯分子的氧化还原性质与柱[5]芳烃作用, 实现了[2]准轮烷的结合和解离。而另一种含有吡啶环的敌草快分子则可以与乙氧基修饰的柱[6]芳烃形成稳定的[2]准轮烷 $^{[41]}$ 。

王乐勇和胡晓玉课题组 $^{[42,43]}$ 也在这方面进行了相关的研究, 他们利用双联吡啶分子 $\mathbf{G31}$ 和 $\mathbf{G32}$ 与柱[5]芳烃 $\mathbf{H10}$ 以及 $\mathbf{H11}$ 形成[3]准轮烷(图6), 其在高浓度下可以借助四重氢键和主客体作用形成超分子聚合物, 这方面的研究作为构筑基于柱芳烃的功能化超分子聚合物奠定了基础。此外, 他们 $^{[44]}$ 还设计了另一种吡啶类客体 $\mathbf{G33}$ 与柱[5]芳烃二聚体 $\mathbf{H12}$ 形成的[3]准轮烷, 该客体分子的存在对主体分子的荧光有着较强的淬灭作用。

Stoddart 和杨英威等 $^{[45]}$ 利用联吡啶盐和烷基取代的吡啶盐与水溶性柱[5]芳烃 $\mathbf{H2}$ 形成准轮烷的稳定性差异, 首次设计了基于柱芳烃的纳米分子阀门, 可以实现药物的控制释放。赵彦利等 $^{[46]}$ 也是利用双联吡啶盐分子与 $\mathbf{H4}$ 形成了[3]准轮烷, 该准轮烷可以自组装成囊泡, 而用同样的客体分子和柱[5]芳烃的三聚体形成准轮烷

之后, 随着浓度的不同, 就会组装成不同的纳米形态。

1.1.2 与咪唑盐形成的准轮烷

李春举课题组 $^{[47]}$ 研究了全羟基的柱[5]芳烃 $\mathbf{H1}$ 与不同的咪唑盐客体分子形成[2]准轮烷(图7), 如果对其去质子化, 可以实现准轮烷的解离。Ogoshi 课题组 $^{[48]}$ 也用同样的主体分子和咪唑盐的离子液体作用(图7), 形成了[3]准轮烷。黄飞鹤课题组 $^{[49]}$ 也利用烷基取代的柱[5]芳烃和咪唑盐的离子液体作用, 形成[2]准轮烷, 通过改变浓度、比例来实现不同的 LCST 类型的相转变行为。

1.1.3 与铵盐形成的准轮烷

黄飞鹤课题组首先开展了基于铵盐客体和柱芳烃形成的准轮烷研究。首先, 他们研究了叔丁铵盐与柱芳烃的主客体化学, 发现三甲基叔丁铵盐 $\mathbf{G37}$ 可与柱[5]芳烃 $\mathbf{H13}$ 形成[2]准轮烷 $^{[50]}$ 和柱[5]芳烃的二聚体 $\mathbf{H14}$ 形成[3]准轮烷 $^{[51]}$, 当将偶氮苯基团引入后, 相对应的客体 $\mathbf{G38}$ 又可以和柱[6]芳烃 $\mathbf{H15}$ 形成具有光响应的[2]准轮烷(图8) $^{[52]}$ 。而三乙基叔丁铵盐 $\mathbf{G39}$ 能和全烷基的柱[6]芳烃 $\mathbf{H17}^{[37]}$ 和单官能化的柱[5]芳烃 $\mathbf{H16}^{[20]}$ 形成[2]准轮烷, 当抗衡离子改变时不能和单官能化的柱[5]芳烃形成准轮烷(图8)。二级铵盐 $\mathbf{G40}$ 不仅可以和柱[5]芳烃 $\mathbf{H4}$ 形成[2]准轮烷 $^{[53]}$, 而且还可以和氧化的柱[4]芳烃[1]苯

图6 王乐勇课题组合成的基于吡啶盐客体的柱芳烃准轮烷的主客体结构

Figure 6 The host and guest structures of pseudotaxanes formed by pyridine salts and pillar[5]arenes reported by Wang's group

图7 基于咪唑盐客体的柱芳烃准轮烷的主客体结构

Figure 7 The host and guest structures of pseudotaxanes formed by imidazole salt guests and pillar[5]arene

醌 **H18** 形成[2]准轮烷(图 8)^[54]. 另外, 该课题组还首次报道了基于铵盐分子和冠醚修饰的柱[5]芳烃形成[1]索烃的工作, 当向该体系中加入碱时, 可以转换成[2]准轮烷^[55].

Ogoshi 课题组^[56]利用 **G37** 客体分子和 **H4** 主体分子形成[2]准轮烷, 并进一步考察了其面手性问题. 此外, 叔丁铵盐修饰的柱[5]芳烃 **H19**, 可以通过不同的溶剂来调控[1]准轮烷的形成和解离(图 9)^[57]. 该课题组^[58]也用三亚乙基二胺(DABCO)的溴盐 **G41** 和 **G42** 与柱[6]芳烃 **H15** 和 **H20** 形成[2]准轮烷(图 9), 分别用于构筑超分子聚合物^[34]和调控溶液由澄清到浑浊的转变.

王乐勇课题组^[19]利用单脲基官能化的柱[5]芳烃和烷基伯铵盐形成[2]准轮烷, 在这里利用分子间的协同

作用, 提高了主客体复合物的稳定性, 也测试不同抗衡离子对其形成准轮烷稳定性的影响. 之后, 曹德榕课题组^[59]研究了取代基不同对伯铵盐与柱[5]芳烃形成准轮烷的影响. 李春举课题组^[60]则是利用客体分子与主体分子空腔的匹配性, 在同一种溶剂中加入两种客体分子和两种主体分子, 通过自分类效应专一地形成了两种特定的[2]准轮烷结构.

除此之外, 不仅上述阳离子能和柱芳烃形成准轮烷, 对于一些带正电的聚合物链^[61,62], 它们在特定条件下也能和柱芳烃形成稳定的[*n*]准轮烷结构.

1.2 与负电性分子形成的准轮烷

由于柱芳烃的空腔是富电子的, 不利于与一些带负电性的分子形成准轮烷结构, 但如果对其修饰, 增加一

图8 黄飞鹤课题组合成的基于铵盐的柱芳烃准轮烷的主客体结构

Figure 8 The host and guest structures of pseudotaxanes formed by amine salt guests and pillar[n]arenes reported by Huang's group

图9 Ogoshi 课题组合成的基于铵盐柱芳烃准轮烷的主客体结构

Figure 9 The host and guest structures of pseudotaxanes formed by amine salt guests and pillar[5]arenes reported by Ogoshi's group

些能和负电子中心结合的位点, 如氢键受体、阳离子等, 通过增加氢键作用, 静电作用等协同作用, 就可以实现准轮烷的构筑。

黄飞鹤课题组^[63]首次合成了基于水溶性柱[5]芳烃 **H21** 与磺酸盐 **G43** 形成的[2]准轮烷(图 10), 该准轮烷的

形成主要依靠亲疏水作用、静电作用以及 $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ 作用的协同效应。在这个工作的基础上, 他们又设计合成了另一种水溶性柱[5]芳烃 **H22** 以及 **H23** 和二酸钠盐 **G44** 和 **G45** 形成的[2]准轮烷(图 10)^[64]。王乐勇课题组^[65]利用双脲基修饰的柱[5]芳烃 **H24** 和一系列的烷基二羧

图 10 基于阴离子客体的柱芳烃准轮烷的主客体结构

Figure 10 The host and guest structures of pseudotaxanes formed by anionic guests and pillar[5]arenes

酸盐 **G46**~**G50** 在极性溶剂 DMSO 中形成了稳定的[2]准轮烷(图 10), 在这里脲基和羧基之间的氢键络合起着至关重要的作用. 另外, 李春举课题组^[66]还利用水溶性柱[5]芳烃和一些氨基酸及其衍生物形成[2]准轮烷.

1.3 与中性分子形成的准轮烷

黄飞鹤课题组^[67]首次发现在晶体结构中, 柱[5]芳烃可以包结一分子的正己烷形成[2]准轮烷结构, 从晶体结构可以推断, 主客体之间存在着 C—H $\cdots\pi$ 相互作用. 在这个研究的基础上, 他们进一步设计合成了单取代的柱[5]芳烃 **H25**, 从晶体结构中可以看出 *pS* 和 *pR* 两个异构体之间可以二聚生成[2]准轮烷(图 11)^[68]. 如果在一个长的烷基链中插入一个苯环分子 **G51**, 由于其不可以插入柱[5]芳烃的空腔中, 因此可以和两个柱[5]芳

烃 **H26** 形成[3]准轮烷结构(图 11)^[69]. 对于水溶性柱芳烃, 在疏水作用力的驱动下, 一系列脂溶性客体分子也可以和富电子的疏水空腔形成稳定的[2]准轮烷结构^[70].

李春举课题组^[71]在研究柱芳烃的中性客体分子方面做出了非常出色的工作. 他们合成了一系列柱芳烃主体分子, 如 **P5A (H1)**, **MeP5A (H4)**, **EtP5A (H27)**, **BuP5A (H28)**, **OctP5A (H29)**, 然后, 进一步研究了它们和咪唑客体分子 **G52**~**G55** 形成[2]的准轮烷结构(图 12). 随后, 他们又对含氮的五元环客体进行了扩展 **G56**~**G62**, 然后和 **H4**, **H27** 以及 **H28** 形成准轮烷, 研究了柱芳烃上烷基链长短以及五元环上 N 的位置不同对形成准轮烷的影响(图 12)^[72]. 他们客体组还对一些直链烷烃、烯烃、炔烃以及直链二胺分子与柱[5]芳烃形成

图 11 黄飞鹤课题组合成的基于中性客体的柱芳烃准轮烷的主客体结构

Figure 11 The host and guest structures of pseudotaxanes formed by neutral guests and pillar[5]arenes reported by Huang's group

图 12 李春举课题组合成的基于中性客体的柱芳烃准轮烷的主客体结构

Figure 12 The host and guest structures of pseudorotaxanes formed by neutral guests and pillar[5]arenes reported by Li's group

准轮烷进行了研究^[73,74]。同时,他还利用分子间的协同作用,用PDI桥连的柱[5]芳烃的二聚体和含有苯环的烷烃形成[2]准轮烷^[21]。另外,二氧基取代的烷烃也能和柱[5]芳烃形成稳定的[2]准轮烷结构^[75]。

Ogoshi 课题组^[76]用苯环桥连的柱[5]芳烃二聚体和正己烷形成[3]准轮烷,由于空腔大小的原因,环己烷不能与之形成准轮烷。而后他们又使用了含磷的柱[5]芳烃,利用其空腔结合烯烃的能力,作为相转移催化剂,实现了烯烃的高效氧化^[77]。Stoddart 课题组^[78]报道了具有荧光性的芘基团单功能化的柱[5]芳烃分子可以与二胺结合形成准轮烷。在此基础上,王乐勇和胡晓玉课题组^[79]也合成了UPy双官能化的柱[5]芳烃和二胺分子形成准轮烷,而后用于超分子聚合物的构筑。同时,他们还用水溶性柱[6]芳烃与二茂铁的衍生物形成[2]准轮烷,主要利用了亲疏水作用以及分子间的氢键作用^[80]。侯军利等^[24]报道了一种水溶性的柱[5]芳烃在水中与5~20个碳原子的长链烷烃二酸形成准轮烷,主要是利用了亲疏水作用,将二酸分子碱化则会破坏其[2]准轮烷的形成。曹德榕课题组^[82]合成单酯基取代的柱[5]芳烃,自身可以形成[1]准轮烷,而加入1,4-二碘代丁烷后,可以破坏[1]准轮烷而形成[2]准轮烷^[81]。而对于末端是羟基的直链烷烃取代基,分子间则会二聚而形成[2]准轮烷。

2 基于柱芳烃的轮烷研究

虽然合成轮烷的方法有好几种^[5,83],但是对于柱芳烃轮烷而言,到目前为止,都是使用先穿环再封端的方法,这也是由于柱芳烃自身的特性所决定的。

Stoddart 课题组^[78]首次合成了基于柱[5]芳烃的轮烷R1,利用二胺分子先穿环再用3,5-二叔丁基苯甲醛封端(图13)。利用二胺分子作为客体和同样的方法,王乐勇和胡晓玉课题组^[84]把UPy引入其中,利用它作为封端

基团,也成功地合成了一系列的轮烷。在合成当中,他们发现二胺分子烷基链的长短以及UPy单元的活性都对形成轮烷有很大的影响。

图 13 Stoddart 课题组合成的轮烷

Figure 13 The rotaxane reported by Stoddart

黄飞鹤课题组^[85]利用羟基类化合物和柱[5]芳烃具有良好的主客体作用,也是采用先穿环再封端的方法成功地制备出[2]轮烷R2(图14);同样,利用三唑与不同的柱芳烃主体之间的主客体作用,制备了[2]轮烷R3~R5(图14)^[86]。他们还利用了单取代的柱[5]芳烃之间可以二聚形成[2]准轮烷,而后封端形成[2]轮烷R6^[87],该轮烷通过改变溶剂的极性的不同,可以实现弹簧一样的伸缩(图14)。此外,他们^[88]还构筑了一个基于柱[5]芳烃和咪唑盐客体分子的[2]轮烷,并研究了该轮烷的热运动和成胶性质。

Ogoshi 课题组^[89]利用柱[6]芳烃和吡啶盐的主客体作用作为模板,合成[2]轮烷R7用来研究其热力学性质,同时将柱[6]芳烃换成柱[5]芳烃合成了类似的轮烷R8用于对比(图15)。随后,又使用了类似的轴状分子与柱[5]芳烃,采用Click反应来封端合成了[2]轮烷R9和[3]轮烷R10(图15)^[90]。此外,该课题组^[91]还首先提出了环状主体液体这个概念,发现它可以用来高产率地合成轮烷R11和R12(图15)。他们^[92]还将荧光基团分别接在环状分子和轴状分子上,合成了[2]轮烷R13,进一步利用轮烷的机械互锁结构,使其产生荧光共振能量转移效应

图 14 黄飞鹤课题组合成的基于柱芳烃的轮烷

Figure 14 The rotaxanes synthesized by Huang's group

(图 15).

侯军利课题组^[24]报道了一类用抗衡阳离子作为封端基团的轮烷. 首先, 用水溶性柱芳烃和二酸分子形成准轮烷, 而后加入三乙胺, 由于三乙胺质子化可以和羧酸根形成紧密离子对, 这样在室温下就可以形成轮烷类分子, 而加热的话, 可以破坏其离子对效应, 使其呈现出准轮烷的性质.

3 基于柱芳烃轮烷和准轮烷的超分子聚合物

超分子聚合物是一类单体通过高度有序的和可逆的非共价相互作用构筑的聚合物, 这也使得其具有可加工性, 可循环性以及自修复等性质^[93,94]. 自从 Lehn^[95]和 Meijer 等^[93]在这方面做了开创性的贡献, 超分子聚合物在近年来得到了广泛的发展^[96~103]. 柱芳烃由于其具有良好的主客体性质, 以及其在轮烷、准轮烷方面的广泛研究基础, 使其在超分子聚合物的构筑方面奠定了良好的基础.

黄飞鹤课题组^[67]首次利用柱[5]芳烃与直链烷烃具有良好的主客体作用, 合成了一个带有直链烷基的柱[5]芳烃 **H30**, 利用它自身的自组装得到了首例基于柱[5]芳烃的超分子聚合物^[104], 如果增加取代基的长度也能生成超分子聚合物^[68]. 由于柱[5]芳烃和烷烃的结合

常数较小, 该聚合物只有在较高的浓度下才表现出聚合物的性质. 而将烷基链的末端换成咪唑盐后(**H31**), 大大提高了其主客体的结合常数, 使其更利于形成超分子聚合物, 如果将其去质子化, 可以降低其聚合度^[105]. Stoddart 课题组^[106]也利用类似的结构, 将联吡啶盐接在柱[5]芳烃上(**H32**), 在低浓度下形成 $[n]$ 准轮烷的寡聚体, 在高浓度下形成超分子聚合物. Ogoshi 课题组^[34]将柱[6]芳烃的客体接在柱[5]芳烃上(**H33**), 而将柱[5]芳烃的客体接在柱[6]芳烃上(**H34**), 利用他们自身的自分类作用^[107]构筑了超分子聚准轮烷结构(图 16).

王乐勇课题组利用 UPy 单元自身二聚^[93,108]以及柱[5]芳烃可以和联吡啶盐形成[2]准轮烷这两个特点, 合成了 UPy 修饰的柱[5]芳烃 **H10** 和双联吡啶盐分子 **G31**, 通过正交自组装构筑超分子聚合物(图 6)^[42]. 同时, 还合成双 UPy 单元修饰的柱[5]芳烃 **H11**, 先和二胺分子形成[2]准轮烷, 然后再通过 UPy 单元自身的聚合, 构筑了聚准轮烷(图 6)^[79]. 而对于同样的主体分子, 如果将二胺分子换成双联吡啶盐 **G32**, 那么又可以通过其与主体分子的主客体作用, 构筑一个超分子网状结构(图 6)^[43]. 他们还利用 UPy 作为封端基团, 合成了[2]轮烷, 然后再利用 UPy 之间的聚合作用, 构筑超分子动态聚轮烷^[84].

图 15 Ogoshi 课题组合成的基于柱芳烃的轮烷
Figure 15 The rotaxanes synthesized by Ogoshi's group

图 16 基于单官能化柱芳烃构筑的超分子聚合物单体结构

Figure 16 The structures of supramolecular polymer monomers constructed by mono-functionalized pillar[5]arenes

李春举课题组在基于单官能化的柱芳烃二聚^[68,82]的基础上, 合成了双官能化的柱芳烃 **H35** 和由共价键桥连的柱芳烃二聚体 **H36**, 先利用双官能化的柱芳烃二聚而后与二聚体形成准轮烷, 这样延伸下去形成超分子

聚合物^[109]. 他们还合成了具有两个结合位点的客体 **G63** 和三个结合位点的客体分子 **G64**, 和柱芳烃二聚体 **H36** 形成 A_2/B_2 型和 A_2/B_3 型超分子聚准轮烷(图 17)^[110].

图 17 李春举课题组构筑的超分子聚准轮烷的主客体结构

Figure 17 The host and guest structures of polypseudorotaxanes reported by Li's group

4 展望

柱芳烃作为继冠醚^[111]、环糊精^[112]、杯芳烃^[113]和葫芦脲^[114]之后的一类新的大环主体化合物,随着人们研究的不断深入,它简单而对称的结构、易于合成和修饰和良好的主客体性质引起了人们越来越多的关注。迄今为止,人们对其形成的准轮烷和轮烷以及自组装方面进行了初步的研究,未来的研究热点预计将会集中在以下几个方面:(1)进一步实现主体分子的多元化,以及寻找更多的客体分子,(2)利用其主客体性质合成出更多更复杂的机械互锁结构,扩展其在分子机器、分子开关、分子阀门等方面的应用,(3)利用其官能化及空腔结构扩展在超分子催化方面的研究,(4)深入其自组装和药物转运和释放方面的研究,(5)构筑外界刺激响应性的超分子聚合物加强其在材料方面的应用。

References

- [1] Lehn, J.-M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89.
- [2] Pedersen, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021.
- [3] Zhu, L. L.; Lu, M. Q.; Zhang, Q. W.; Qu, D. H.; Tian, H. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4092.
- [4] Wang, Q.; Chen, Y.; Liu, Y. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4192.
- [5] Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348.
- [6] Walba, D. M. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3161.
- [7] Frisch, H. L.; Wasserman, E. J. *Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3789.
- [8] Balzani, V.; Gómez-López, M.; Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 405.
- [9] Kay, E. R.; Leigh, D. A.; Zerbetto, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 72.
- [10] Amabilino, D. B.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725.
- [11] Ashton, P. R.; Philip, D.; Spencer, N.; Stoddart, J. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1677.
- [12] Ashton, P. R.; Baxter, I.; Fyfe, M. C. T.; Raymo, F. M.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2297.
- [13] Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.-A.; Nakamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5022.
- [14] Cao, D.; Kou, Y.; Liang, J.; Chen, Z.; Wang, L.; Meier, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9721.
- [15] Hu, X. B.; Chen, Z.; Chen, L.; Zhang, L.; Hou, J. L.; Li, Z. T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10999.
- [16] Han, C.; Zhang, Z.; Chi, X.; Zhang, M.; Yu, G.; Huang, F. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1775 (in Chinese). (韩成友, 张子彬, 池小东, 张明明, 喻国灿, 黄飞鹤, 化学学报 **2012**, *70*, 1775.)
- [17] Xue, M.; Yang, Y.; Chi, X.; Zhang, Z.; Huang, F. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1294.
- [18] Ogoshi, T.; Yamagishi, T.-A. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2961.
- [19] Ni, M.; Guan, Y.; Wu, L.; Deng, C.; Hu, X.; Jiang, J.; Lin, C.; Wang, L. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6409.
- [20] Gao, L.; Dong, S.; Zheng, B.; Huang, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1209.
- [21] Li, C.; Han, K.; Li, J.; Zhang, H.; Ma, J.; Shu, X.; Chen, Z.; Weng, L.; Jia, X. *Org. Lett.* **2011**, *14*, 42.
- [22] Ogoshi, T.; Hashizume, M.; Yamagishi, T.-A.; Nakamoto, Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3708.
- [23] Chen, W.; Zhang, Y.; Li, J.; Lou, X.; Yu, Y.; Jia, X.; Li, C. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7956.
- [24] Hu, X.-B.; Chen, L.; Si, W.; Yu, Y.; Hou, J.-L. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4694.
- [25] Ogoshi, T.; Ueshima, N.; Yamagishi, T.-A.; Toyota, Y.; Matsumi, N. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3536.
- [26] Yu, G.; Xue, M.; Zhang, Z.; Li, J.; Han, C.; Huang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13248.
- [27] Yu, G.; Zhang, Z.; He, J.; Abliz, Z.; Huang, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 5902.
- [28] Yao, Y.; Xue, M.; Chen, J.; Zhang, M.; Huang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15712.
- [29] Yu, G.; Ma, Y.; Han, C.; Yao, Y.; Tang, G.; Mao, Z.; Gao, C.; Huang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10310.
- [30] Yao, Y.; Xue, M.; Zhang, Z.; Zhang, M.; Wang, Y.; Huang, F. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3667.
- [31] Aoki, T.; Ogoshi, T.; Yamagishi, T.-A. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 795.
- [32] Ogoshi, T.; Hashizume, M.; Yamagishi, T.-A.; Nakamoto, Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3708.
- [33] Ogoshi, T.; Shiga, R.; Yamagishi, T.-A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4577.
- [34] Ogoshi, T.; Kayama, H.; Yamafuji, D.; Aoki, T.; Yamagishi, T.-A. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3221.
- [35] Li, C.; Xu, Q.; Li, J.; Yao, F.; Jia, X. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1568.
- [36] Li, C.; Shu, X.; Li, J.; Chen, S.; Han, K.; Xu, M.; Hu, B.; Yu, Y.; Jia, X. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8458.
- [37] Han, C.; Ma, F.; Zhang, Z.; Xia, B.; Yu, Y.; Huang, F. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4360.
- [38] Ma, Y.; Chi, X.; Yan, X.; Liu, J.; Yao, Y.; Chen, W.; Huang, F.; Hou, J.-L. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1532.
- [39] Yu, G.; Zhou, X.; Zhang, Z.; Han, C.; Mao, Z.; Gao, C.; Huang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19489.
- [40] Chi, X.; Xue, M.; Yao, Y.; Huang, F. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4722.
- [41] Chi, X.; Xue, M.; Ma, Y.; Yan, X.; Huang, F. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8175.
- [42] Guan, Y.; Ni, M.; Hu, X.; Xiao, T.; Xiong, S.; Lin, C.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8529.
- [43] Hu, X.-Y.; Wu, X.; Wang, S.; Chen, D.; Xia, W.; Lin, C.; Pan, Y.; Wang, L. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4292.
- [44] Sun, S.; Hu, X.-Y.; Chen, D.; Shi, J.; Dong, Y.; Lin, C.; Pan, Y.; Wang, L. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2224.
- [45] Sun, Y.-L.; Yang, Y.-W.; Chen, D.-X.; Wang, G.; Zhou, Y.; Wang, C.-Y.; Stoddart, J. F. *Small* **2013**, *9*, 3224.
- [46] Zhang, H.; Nguyen, K. T.; Ma, X.; Yan, H.; Guo, J.; Zhu, L.; Zhao, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2070.
- [47] Li, C.; Zhao, L.; Li, J.; Ding, X.; Chen, S.; Zhang, Q.; Yu, Y.; Jia, X. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 9016.
- [48] Ogoshi, T.; Shiga, R.; Hashizume, M.; Yamagishi, T.-A. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6927.
- [49] Dong, S.; Zheng, B.; Yao, Y.; Han, C.; Yuan, J.; Antonietti, M.; Huang, F. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6864.
- [50] Zhang, Z.; Luo, Y.; Xia, B.; Han, C.; Yu, Y.; Chen, X.; Huang, F. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2417.
- [51] Xia, B.; He, J.; Abliz, Z.; Yu, Y.; Huang, F. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4433.
- [52] Yu, G.; Han, C.; Zhang, Z.; Chen, J.; Yan, X.; Zheng, B.; Liu, S.; Huang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8711.
- [53] Han, C.; Yu, G.; Zheng, B.; Huang, F. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1712.
- [54] Belowich, M. E.; Valente, C.; Smaldone, R. A.; Friedman, D. C.; Thiel, J.; Cronin, L.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*,

- 5243.
- [55] Yan, X.; Wei, P.; Li, Z.; Zheng, B.; Dong, S.; Huang, F.; Zhou, Q. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 2512.
- [56] Ogoshi, T.; Shiga, R.; Yamagishi, T.-A.; Nakamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2010**, 76, 618.
- [57] Ogoshi, T.; Demachi, K.; Kitajima, K.; Yamagishi, T.-A. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7164.
- [58] Ogoshi, T.; Kida, K.; Yamagishi, T.-A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20146.
- [59] Liu, L.; Chen, Y.; Wang, L.; Meier, H.; Cao, D. *Chin. J. Chem.* **2013**, 31, 624.
- [60] Li, C.; Shu, X.; Li, J.; Fan, J.; Chen, Z.; Weng, L.; Jia, X. *Org. Lett.* **2012**, 14, 4126.
- [61] Ogoshi, T.; Nishida, Y.; Yamagishi, T.-A.; Nakamoto, Y. *Macromolecules* **2010**, 43, 3145.
- [62] Ogoshi, T.; Hasegawa, Y.; Aoki, T.; Ishimori, Y.; Inagi, S.; Yamagishi, T.-A. *Macromolecules* **2011**, 44, 7639.
- [63] Ma, Y.; Ji, X.; Xiang, F.; Chi, X.; Han, C.; He, J.; Abliz, Z.; Chen, W.; Huang, F. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12340.
- [64] Wei, P.; Yan, X.; Li, J.; Ma, Y.; Huang, F. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1070.
- [65] Duan, Q.; Xia, W.; Hu, X.; Ni, M.; Jiang, J.; Lin, C.; Pan, Y.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8532.
- [66] Li, C.; Ma, J.; Zhao, L.; Zhang, Y.; Yu, Y.; Shu, X.; Li, J.; Jia, X.; *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1924.
- [67] Zhang, Z.; Xia, B.; Han, C.; Yu, Y.; Huang, F. *Org. Lett.* **2010**, 12, 3285.
- [68] Zhang, Z.; Yu, G.; Han, C.; Liu, J.; Ding, X.; Yu, Y.; Huang, F. *Org. Lett.* **2011**, 13, 4818.
- [69] Gao, L.; Han, C.; Zheng, B.; Dong, S.; Huang, F. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 472.
- [70] Ma, Y.; Xue, M.; Zhang, Z.; Chi, X.; Huang, F. *Tetrahedron* **2013**, 69, 4532.
- [71] Li, C.; Chen, S.; Li, J.; Han, K.; Xu, M.; Hu, B.; Yu, Y.; Jia, X. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11294.
- [72] Han, K.; Zhang, Y.; Li, J.; Yu, Y.; Jia, X.; Li, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2057.
- [73] Hu, X.-S.; Deng, H.-M.; Li, J.; Jia, X.-S.; Li, C.-J. *Chin. Chem. Lett.* **2013**, 24, 707.
- [74] Deng, H.; Shu, X.; Hu, X.; Li, J.; Jia, X.; Li, C. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4609.
- [75] Shu, X.; Chen, S.; Li, J.; Chen, Z.; Weng, L.; Jia, X.; Li, C. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2967.
- [76] Ogoshi, T.; Demachi, K.; Kitajima, K.; Yamagishi, T.-A. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10290.
- [77] Ogoshi, T.; Ueshima, N.; Yamagishi, T.-A. *Org. Lett.* **2013**, 15, 3742.
- [78] Strutt, N. L.; Forgan, R. S.; Spruell, J. M.; Botros, Y. Y.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5668.
- [79] Hu, X.-Y.; Zhang, P.; Wu, X.; Xia, W.; Xiao, T.; Jiang, J.; Lin, C.; Wang, L. *Polym. Chem.* **2012**, 3, 3060.
- [80] Duan, Q.; Cao, Y.; Li, Y.; Hu, X.; Xiao, T.; Lin, C.; Pan, Y.; Wang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10542.
- [81] Chen, Y.; Cao, D.; Wang, L.; He, M.; Zhou, L.; Schollmeyer, D.; Meier, H. *Chem.-Eur. J.* **2013**, 19, 7064.
- [82] Liu, L.; Wang, L.; Liu, C.; Fu, Z.; Meier, H.; Cao, D. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 9413.
- [83] Nepogodiev, S. A.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1959.
- [84] Hu, X.-Y.; Wu, X.; Duan, Q.; Xiao, T.; Lin, C.; Wang, L. *Org. Lett.* **2012**, 14, 4826.
- [85] Dong, S.; Han, C.; Zheng, B.; Zhang, M.; Huang, F. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 3668.
- [86] Wei, P.; Yan, X.; Li, J.; Ma, Y.; Yao, Y.; Huang, F. *Tetrahedron* **2012**, 68, 9179.
- [87] Zhang, Z.; Han, C.; Yu, G.; Huang, F. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 3026.
- [88] Dong, S.; Yuan, J.; Huang, F. *Chem. Sci.* **2014**, 5, 247.
- [89] Ogoshi, T.; Yamafuji, D.; Aoki, T.; Yamagishi, T.-A. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6842.
- [90] Ogoshi, T.; Yamafuji, D.; Aoki, T.; Kitajima, K.; Yamagishi, T.-A.; Hayashi, Y.; Kawauchi, S. *Chem.-Eur. J.* **2012**, 18, 7493.
- [91] Ogoshi, T.; Aoki, T.; Shiga, R.; Iizuka, R.; Ueda, S.; Demachi, K.; Yamafuji, D.; Kayama, H.; Yamagishi, T.-A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20322.
- [92] Ogoshi, T.; Yamafuji, D.; Yamagishi, T.-A.; Brouwer, A. M. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5468.
- [93] Sijbesma, R. P.; Beijer, F. H.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Hirschberg, J. H. K. K.; Lange, R. F. M.; Lowe, J. K. L.; Meijer, E. W. *Science* **1997**, 278, 1601.
- [94] Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Meijer, E. W.; Sijbesma, R. P. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4071.
- [95] Fouquey, C.; Lehn, J.-M.; Levelut, A.-M. *Adv. Mater.* **1990**, 2, 254.
- [96] De Greef, T. F. A.; Smulders, M. M. J.; Wolffs, M.; Schenning, A. P. H. J.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5687.
- [97] Li, S.-L.; Xiao, T.; Lin, C.; Wang, L. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5950.
- [98] Yan, X.; Wang, F.; Zheng, B.; Huang, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 6042.
- [99] Zheng, B.; Wang, F.; Dong, S.; Huang, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1621.
- [100] Dong, S.; Luo, Y.; Yan, X.; Zheng, B.; Ding, X.; Yu, Y.; Ma, Z.; Zhao, Q.; Huang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 1905.
- [101] Wang, F.; Han, C.; He, C.; Zhou, Q.; Zhang, J.; Wang, C.; Li, N.; Huang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11254.
- [102] Ji, X.; Yao, Y.; Li, J.; Yan, X.; Huang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 135, 74.
- [103] Yan, X.; Jiang, B.; Cook, T. R.; Zhang, Y.; Li, J.; Yu, Y.; Huang, F.; Yang, H.-B.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16813.
- [104] Zhang, Z.; Luo, Y.; Chen, J.; Dong, S.; Yu, Y.; Ma, Z.; Huang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 1397.
- [105] Xia, B.; Zheng, B.; Han, C.; Dong, S.; Zhang, M.; Hu, B.; Yu, Y.; Huang, F. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 2019.
- [106] Strutt, N. L.; Zhang, H.; Giesener, M. A.; Lei, J.; Stoddart, J. F. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1647.
- [107] Wu, A.; Isaacs, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4831.
- [108] Xiao, T.; Feng, X.; Ye, S.; Guan, Y.; Li, S.-L.; Wang, Q.; Ji, Y.; Zhu, D.; Hu, X.; Lin, C.; Pan, Y.; Wang, L. *Macromolecules* **2012**, 45, 9585.
- [109] Wang, X.; Han, K.; Li, J.; Jia, X.; Li, C. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 3998.
- [110] Li, C.; Han, K.; Li, J.; Zhang, Y.; Chen, W.; Yu, Y.; Jia, X. *Chem.-Eur. J.* **2013**, 19, 11892.
- [111] Gokel, G. W.; Leevy, W. M.; Weber, M. E. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2723.
- [112] Harada, A.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Takashima, Y. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5974.
- [113] Danil de Namor, A. F.; Cleverley, R. M.; Zapata-Ormachea, M. L. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2495.
- [114] Lee, J. W.; Samal, S.; Selvapalam, N.; Kim, H.-J.; Kim, K. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 621.

(Qin, X.)