

基于冠醚衍生物的索烃化学

沈健芬 于雪涛 叶余原 陈仁尔* 蒋华江 周其忠*

(台州学院化学系 台州 317000)

摘要 索烃, 作为一种基本的机械互锁结构, 由于其在拓扑学上的重要性、分子性质的独特性、以及在功能性纳米材料和人工分子机器等方面的潜在应用性, 从而受到了科学界的广泛关注. 随着模板导向合成法的建立, 具有不同拓扑结构和功能的索烃分子被成功的合成与研究. 作为第一代大环主体的冠醚化合物更是被广泛的应用于索烃的制备. 因此, 系统地介绍了基于冠醚衍生物的索烃化学的进展.

关键词 超分子化学; 机械互锁结构; 冠醚衍生物; 索烃

Supramolecular Catenane Chemistry Based on Crown Ether Derivatives

Shen, Jianfeng Yu, Xuetao Ye, Yuyuan Chen, Ren'er* Jiang, Huajiang
Zhou, Qizhong*

(Department of Chemistry, Taizhou University, Taizhou 317000)

Abstract Catenanes, as one kind of the basic mechanically interlocked superstructures, have drawn considerable attention from the scientific community, not only because of their topological importance and unique properties, but also due to their potential for applications in artificial molecular machines and functional nanomaterials. Template-directed protocols have facilitated the efficient preparations of various kinds of catenanes. Thereinto, as the first macrocyclic host, crown ether derivatives have been widely used to prepare catenanes. Therefore, the development of supramolecular catenane chemistry based on crown ether derivatives is systematically addressed.

Keywords supramolecular chemistry; mechanically interlocked structures; crown ether derivatives; catenanes

准轮烷(pseudorotaxanes), 一种最基本的构筑机械互锁结构的基元, 被定义为由线型分子穿入环状分子中而得到的一类自组装结构. 作为超分子化学领域最常见、最基本的机械互锁结构, 轮烷和索烃就是由准轮烷通过封端或者环化过程得到的(图 1)^[1-3]. 这一类分子结构由于其在拓扑学上的重要性、分子结构性质的独特性、以及在功能性纳米材料和人工分子机器等方面的潜在应用性, 从而受到了科学界的广泛关注与研究^[4,5].

索烃是由两个或多个机械互锁大环组成的超分子结构, 又被称为“没有化学键的分子”. 在至少打开一组共价键的情况下索烃才能被打开. 同时, 组成索烃的各个大环之间可以自由的转动和移动. 因此, 相比较于由传统共价键连接的分子, 索烃的分子成分具有高度的

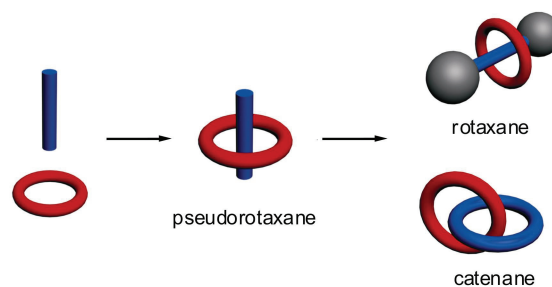


图 1 线型客体穿入环状主体得到一个准轮烷: 最后将线型客体封端或环化得到[2]轮烷或[2]索烃

Figure 1 Threading of a linear guest through the cavity of a cyclic host produces a pseudorotaxane: subsequent stopping or cyclization of the linear component yield a [2]rotaxane or [2]catenane

* E-mail: qizhongchou@yahoo.com; cre@tzc.edu.cn

Received June 5, 2012; revised July 4, 2012; published online July 11, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21172166) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. Y4100783).

国家自然科学基金(No. 21172166)和浙江省自然科学基金(No. Y4100783)资助项目.

自由行和移动性,从而方便了一些功能性超分子体系的设计.索烃(catenane or catenand)的名字由拉丁语 *Catena*(链)衍生出来,表明索烃是由互锁的环组成的分子^[6].索烃的命名是由互锁大环的个数决定的^[7],图1中所表示的就是一个[2]索烃.最近,“机械键”这一新的术语常用来描述索烃环之间的链接.除此之外,科学家们又合成了一些更高级的套环结构,例如图中所示的博洛米尼环(Borromean)(图2a)和分子扭结(knot)结构(图2b, 2c).这些结构都是在金属模板导向作用下被 Stoddart 教授和 Leigh 教授合成的^[6].

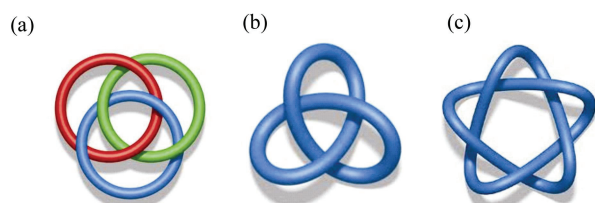


图1 (a)博洛米尼环、(b)三叶结和(c)五叶结

Figure 1 (a) Borromean rings, (b) a trefoil knot and (c) a pentafoil knot

在生物大分子中,包含一个或多个机械键的机械互锁分子被生物学家发现,他们比超分子化学家更早地研究了这种索烃结构,例如: Vinograd 等^[8,9]在1967年通过电镜在白血病患者的白细胞线粒体中观察到 DNA 索烃结构(图2a).在2000年,Johnson 课题组^[10]研究发现天然蛋白质分子中也具有索烃结构.噬菌体 HK97 的外壳由72个蛋白环构成,其中12个蛋白环呈五边形,60个蛋白环呈六边形,它们像奥运五环标志一样互相连接,所形成的分子结构类似“锁子甲”(chain mail)外套(图2b),这一“外套”起着保护噬菌体中的 DNA 遗传物质的作用.这两个例子充分说明生物体系中的索烃结构在生命过程中扮演着重要的角色.因此,通过探索并学习自然以及生命体系,将会有助科学家们发现并研究新颖的机械互锁分子以及其它拓补学结构,从而将精密的生命体系的运转机理应用到人工智能材料的设计上,将会推动科学的进步,反过来又将加深人类对生命过程的理解.

科学家们正是受到自然和生物体系的启发,从最初的统计法制备索烃到现在的模板法,使索烃的合成高效化和结构的多样化,更是方便了其应用于人工智能的分子机器、先进功能材料和纳米技术领域.到目前为止,主要发展起来的模板法大致如下:(i)共价键模板法,又称为导向法(directed approach)或辅助连接法,主要由 Schill 和 Lüttringhaus 等在20世纪80年代初发展起来^[11~13].(ii)金属配位模板法,主要有 Sauvage 和 Leigh 课题组发展起来的,现在广为应用,是一种有效的方法^[14~17].(iii)阴离子模板法,受到 Sauvage 等课题组的启

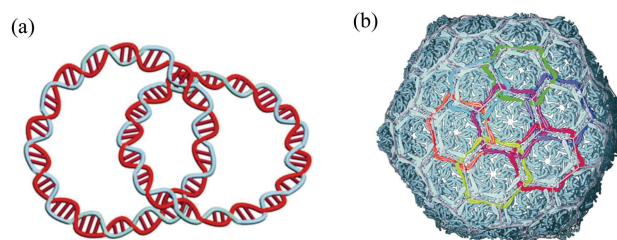


图2 天然的机械互锁大分子体系

Figure 2 Natural macromolecular mechanically interlocked systems

(a) Graphic representation of catenated circular DNA; (b) crystal structure of the bacteriophage HK97 capsid chainmail, with the subunits that are cross-linked into rings colored identically

发,由 Beer 课题组^[18]首先提出.(iv)氢键模板法,主要由 Hunter 和 Leigh 课题组^[19~21]发展起来的.(v)亲疏水作用力模板法,主要适用于水溶性且具有疏水空腔的大环化合物,如环糊精和葫芦脲等.现在主要有 Harada, Kim, 刘育等课题组^[22~25]从事相关工作.(vi)供体受体模板法,主要由 Stoddart 课题组发展起来并被广发应用的合成方法^[26~28].除此之外,还有一些课题组发展出适用于自己体系的一些方法,但都有以上总结出的方法的影子.

冠醚,作为第一代大环主体,受到了化学家们的广泛关注,广泛的应用于制备分子机器、超分子聚合物等先进的超分子材料^[29,30].尽管基于冠醚衍生的一些机械互锁结构被广泛报道,但有关冠醚衍生物索烃化学的全面综述还未见报道.因此,本文着重报道基于冠醚衍生物的索烃结构的设计、制备与发展历程.

1 基于 24-冠-6 的魔环型索烃

Grubbs 课题组和 Stoddart 课题组合作,利用两个自由的大环,通过烯烃复分解反应先将冠醚 **1** 开环后与双苯基铵离子位点作用后再闭环,反应 30 min 就得到了75%产率的索烃 **3**(图3),这是一种热力学控制的制备方法,利用主客体反应中的氢键模板作用.利用这种方法得到的索烃通常称之为魔环(Magic rings),由此可看出索烃合成中的美感^[31].

2 基于双苯并-24-冠-8(DB24C8)的索烃

Stoddart 课题组^[32]巧妙地利用 Wittig 反应将双苯并24-冠-8与双苯基铵离子所形成的[2]准轮烷环化连接起来以12%的产率制备了[3]索烃 **4**.在[3]索烃中含有四个双苯基铵离子位点,因此两个冠醚可以自由地转动(图4),从而这个[3]索烃存在着两种转动异构体:一种为两个冠醚环相间的异构体 A 和两个冠醚环相邻的异构体 B.通过可此研究发现,冠醚环可以在环状的客体上运动,从而为实现机械互锁结构作为传感器件提供了有力的平台.

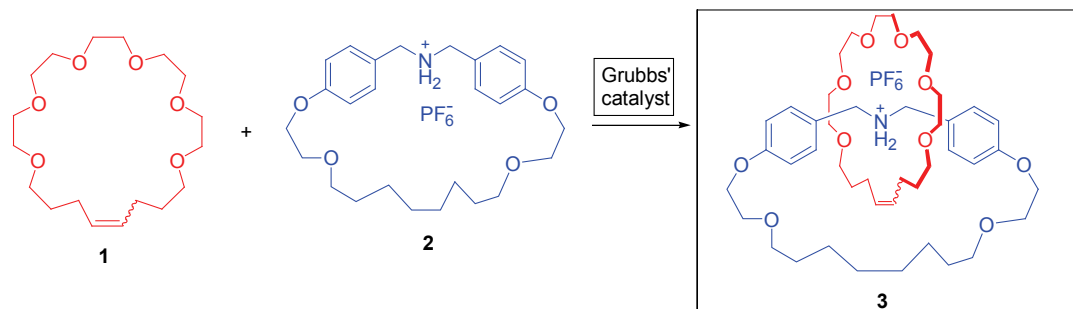


图3 开环-闭环法(魔环合成法)制备[2]索烃 3

Figure 3 A ring-opening-ring-closing metathesis protocol (magic ring synthesis) for the formation of [2]catenane 3

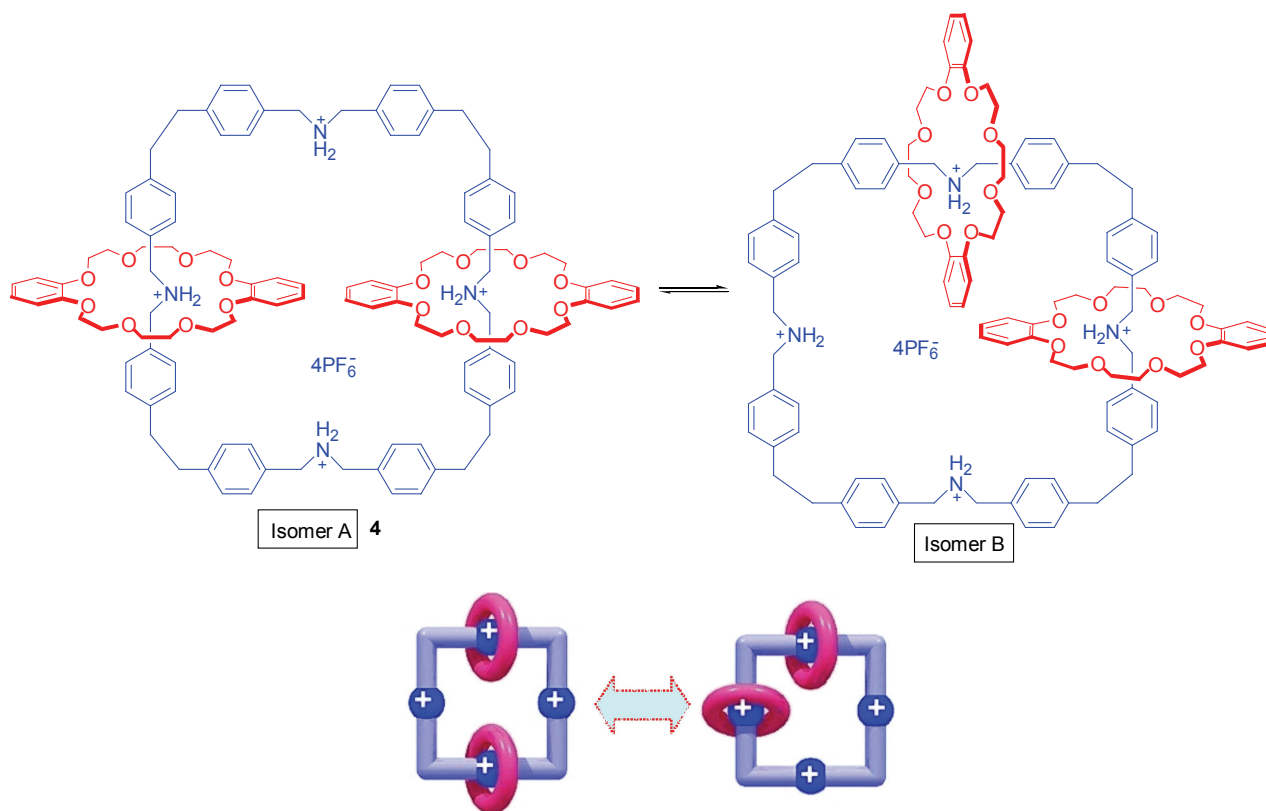


图4 [3]索烃的转动异构体

Figure 4 Translational isomerism in a [3]catenane

Loeb 课题组^[33,34]于 1998 年发现了 1,2-二吡啶盐乙烷衍生物是一种对 24-冠-8 衍生物很优越的识别位点,从而广泛的应用于制备准轮烷、轮烷、金属有机轮烷骨架等超分子结构。同时,他们课题组^[35]也利用此识别位点制备了[3]索烃 5(图 5)。令人感兴趣的是,[3]索烃 5 又可作为一个大的组装体去识别单独的 DB24C8 大环,如图 5b 所示的夹心结构。这反映了索烃结构具有一定功能性。

陈传峰课题组^[36]利用三蝶烯作为骨架制备了双苯并-24-冠-8 基的三冠醚,与双苯基二级铵盐自组装形成三-[2]准轮烷,最后通过烯烃复分解关环后催化加氢,高效地制备了索烃 7(图 6)。此种制备方法代表了模板导

向合成的高效性,将作者的想法与索烃结构的美感很好的融合到了索烃结构中(图 6b)。

Peinador 和 Quintela 等^[37]利用 8 和 10 形成的[2]准轮烷作为构建基元与金属配体 9 进行自组装,在热力学驱动下高效的制备了[3]索烃(图 7)。有趣的是,两个金属配体中心分别与 8 进行组装,最终得到有趣的组装体 11。进一步,所形成的组装体 11 是钾离子可控的。这一例子体现了索烃自组装结构的环境响应性,有望进一步应用于先进智能材料的设计上。

3 基于双间苯-32-冠-10 (BMP32C10)的索烃

黄飞鹤课题组和 Gibson 课题组在研究中发现,

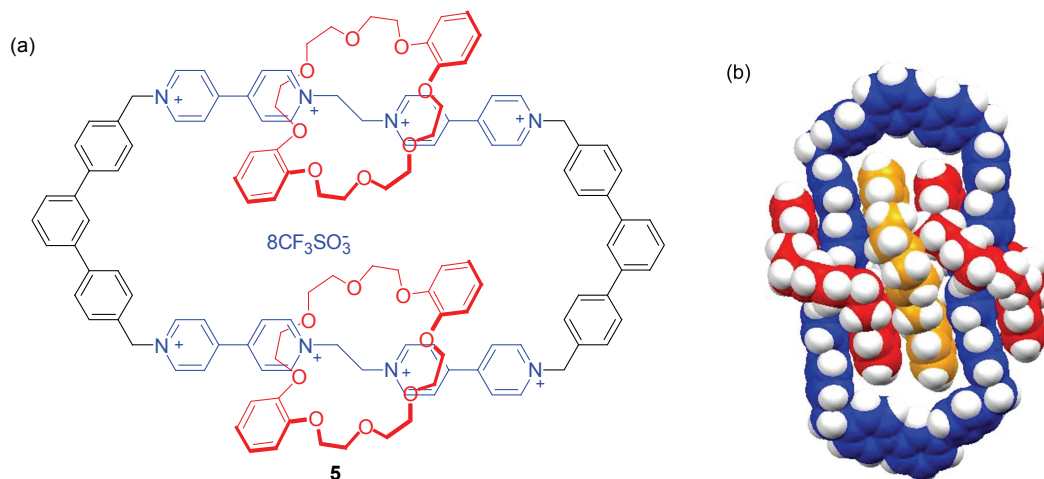


图 5 (a)基于双苯并-24-冠-8/1,2-二吡啶盐乙烷衍生物识别位点的[3]索烃 **5** 及(b) [3]索烃 **5** 空间填充型晶体结构
Figure 5 (a) A [3]catenane **5** based on DB24C8/1,2-bis-(pyridinium)ethane recognition motif, and (b) space-filling representation of the X-ray crystal structure of [3]catenane **5**

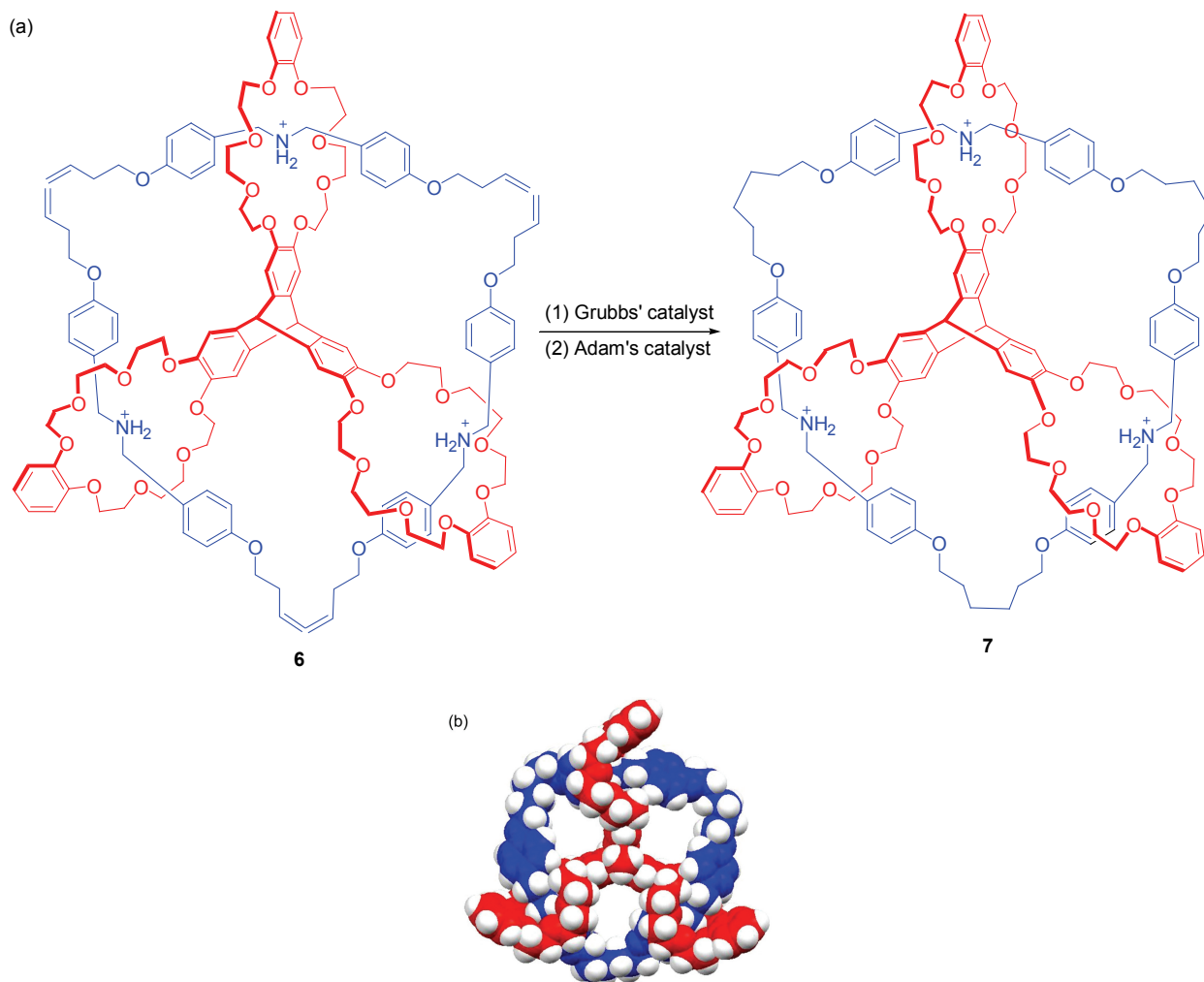


图 6 (a)索烃 **7** 的模板合成和(b)索烃 **7** 空间填充型晶体结构
Figure 6 (a) Synthesis of catenane **7** by threefold metathesis reactions of a triptycene-based tris[2]pseudorotaxane **6**, and (b) space-filling representation of the X-ray crystal structure of catenane **7**

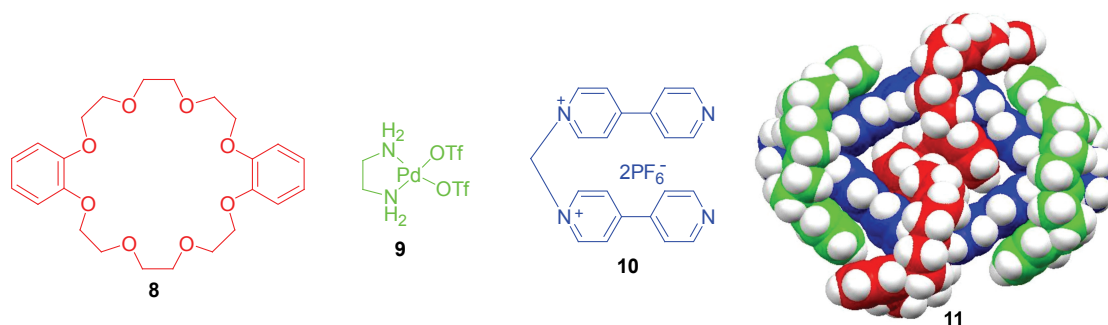


图 7 构建基元 8~10 以及金属模板导向的自组装索烃 11

Figure 7 Building blocks 8~10 for the metal-directed self-assembled [3]catenane 11

BMP32C10 与 4,4'-双吡啶盐(paraquat)组装时更容易形成非互穿的夹心结构. 然而, 最近黄飞鹤课题组^[38]研究发现, 在 BMP32C10 的苯环上引入两个酚羟基后不仅能改善 BMP32C10 与 4,4'-双吡啶盐的络合, 而且能够形成互穿结构, 这为制备基于 BMP32C10 的机械互锁结构提供了基础. 因此, 他们成功的制备了[2]索烃(图 8)通过经典的关环反应. 这一方法体现了预组织的重要性, 相比较于没有任何取代基的 BMP32C10, 索烃的制备产率由 17%提高到了 68%.

4 基于双对苯-34-冠-10 (BPP34C10)和双萘-38-冠-10 (DNP38C10)的索烃

早在 1990~2000 年这 10 年间, Stoddart 课题组^[26~28]就利用 BPP34C10 和 DNP38C10 为主体, 小环番 17~19 为客体, 设计出了一系列的索烃结构. 进一步将冠醚 15 或 16 中的其中一个苯环或萘环转变为四硫富瓦烯之后, 又可实现索烃组分之间的运动, 从而制备一些基于索烃的分子机器.

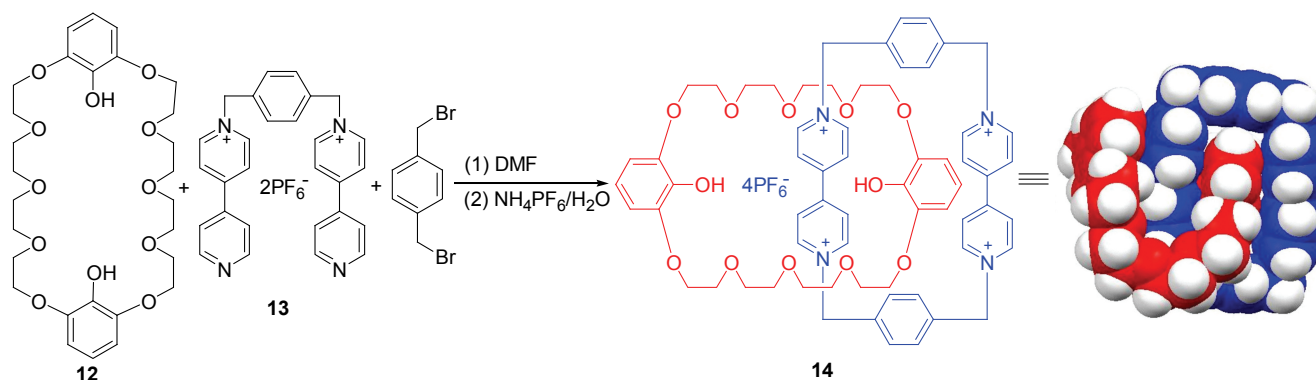


图 8 [2]索烃 14 的合成以及其空间填充型晶体结构

Figure 8 Synthesis of [2]catenane 14 and space-filling representation of the X-ray crystal structure of catenane 14

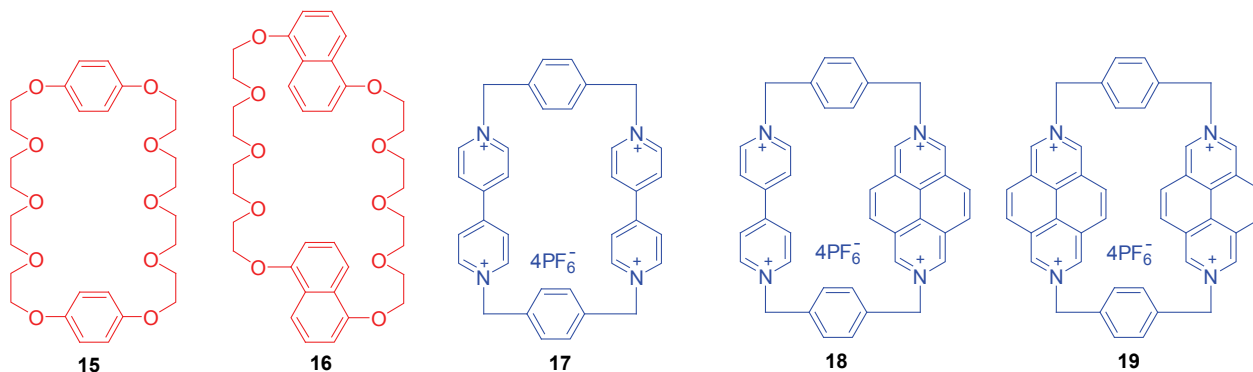


图 9 化合物 15~19 的化学结构

Figure 9 Chemical structures of compounds 15~19

当然,最令人感兴趣的是两个独自的大环通过动态过程实现互锁制备索烃。在2007年,Stoddart课题组^[39]实现了这一设想。在四丁基碘化铵(TBAI)的作用下小环番17 (CBPQT⁴⁺)可以开环,同时与冠醚自组装形成包夹的准轮烷结构,最后再闭环制备索烃结构(图10)。这是一种热力学控制的反应过程,反应中具有“自纠错”的功能使反应最终达到能量最稳定状态,从而可以高产率的制备[2]索烃(90%),同时此法用于制备[3]索烃的产率也在80%以上。这一成果为Stoddart课题组在后续制备环境响应性索烃和功能性侧链聚索烃上起到了至关重要的作用。

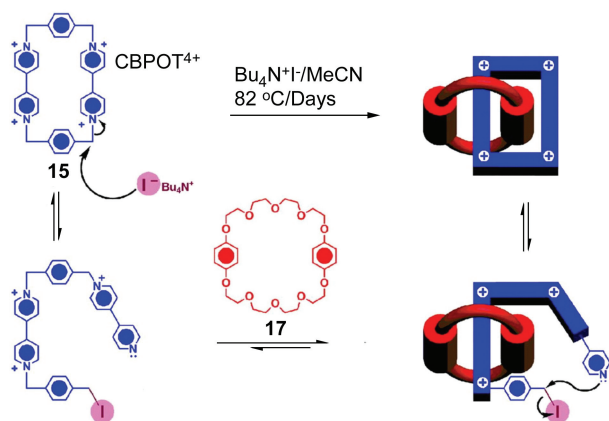


图10 动态亲核取代反应制备[2]索烃的机理

Figure 10 Proposed mechanism of [2]catenane formation involving dynamic nucleophilic substitution

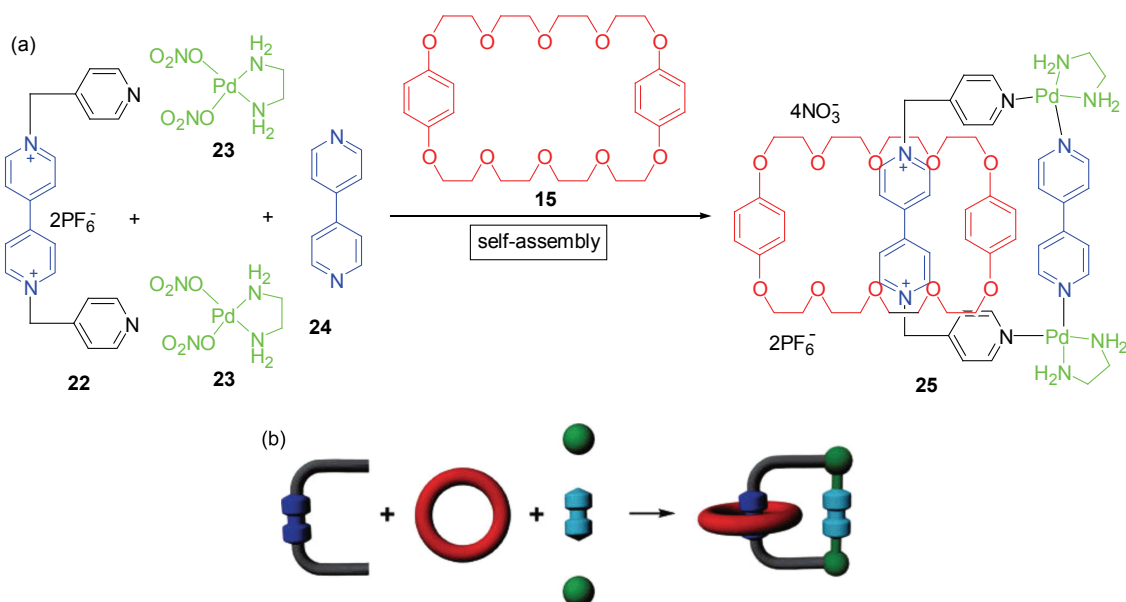


图12 (a)五组分自主装制备[2]索烃25和(b)卡通图示自组装过程

Figure 12 (a) Self-assembly of [2]catenane 25 from crown ether 15, pyridyl ligands 22 and 24, and Pd(II) metal ions 23, and (b) cartoon representation of the assembly process

同样的,Peinador 和 Quintela 等^[37]利用热力学控制过程,通过多组分自组装也制备了一些有趣的索烃结构。例如他们利用化合物9,10,15组装得到了[3]索烃20(图11a)和9,10,16组装制备了[3]索烃21(图11b)。

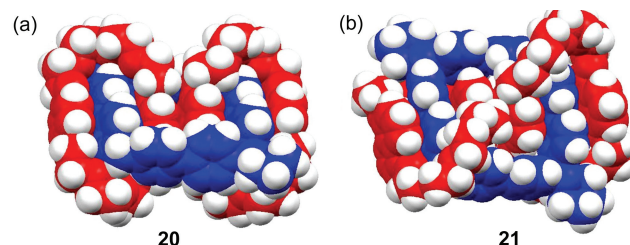


图11 索烃20和21的空间填充型晶体结构

Figure 11 Space-filling representations of the X-ray crystal structures of catenane 20 and 21

随后,刘毅课题组^[40]利用供体-受体相互作用先得到准轮烷,然后利用金属钯作为连接剂,从而实现了五组分自组装制备索烃结构25(图12)。值得一提的是,当冠醚用更富电子的四硫富瓦烯修饰后,在这五组分组装形成索烃过程中具有选择性。

5 基于三桥穴醚的索烃

在过去的十年间,Gibson 和黄飞鹤课题组为了改善冠醚对有机客体盐的识别及组装方式,创造性的制备了一些基于冠醚衍生物三桥穴醚(cryptands)。这些穴醚被证实为有机客体盐的有力主体,并且用其识别机理高效的制备了轮烷、索烃、超分子聚合物等先进的超分子

结构^[41~44]. 本文中, 将重点介绍三桥穴醚基于一的索烃结构.

黄飞鹤课题组^[45]利用三桥穴醚 **26** 与联吡啶盐的识别, 第一次制备了基于三桥穴醚的三维索烃 **28** 和 **29**(图 13).

上文提到, BMP32C10 与联吡啶盐组装时更容易形

成夹心结构. 黄飞鹤课题组^[46]巧妙地应用这种夹心结构作为模板用于制备机械互锁结构. 首先他们在 BMP32C10 上修饰上烯基官能团, 其与小环番 **17** 组装时首先形成夹心型的[2]准轮烷 **30**, 然后在 Grubbs 催化剂作用下关环可高效的制备三桥穴醚基于一的[2]索烃 **31**(图 14).

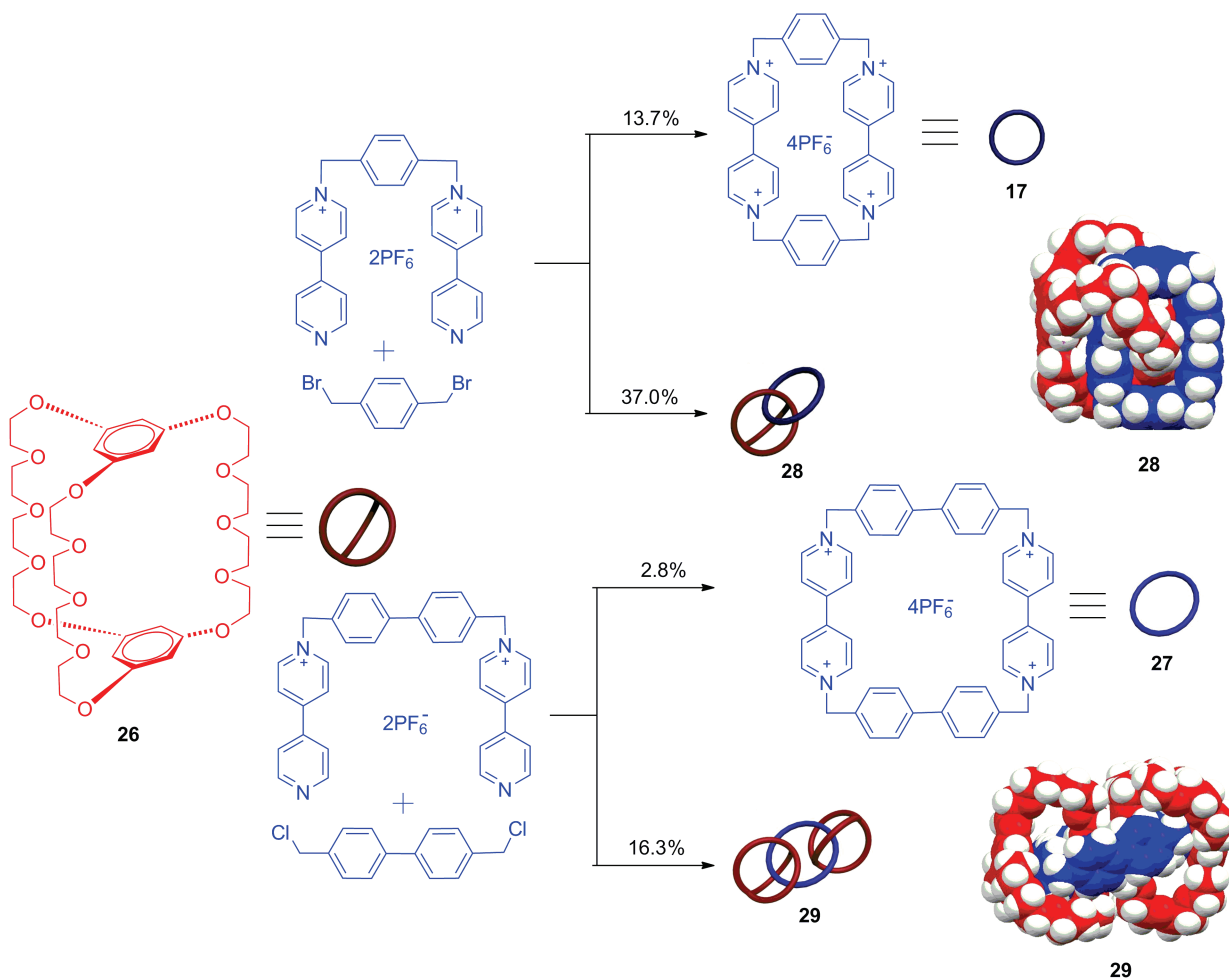


图 13 (a)基于三桥穴醚/联吡啶盐识别位点制备[2]索烃 **28** 和[3]索烃 **29** 及(b)索烃 **28** 和 **29** 的空间填充型晶体结构
Figure 13 (a) Synthesis of [2]catenane **28** and [3]catenane **29** based on cryptand/paraquat recognition motif, and (b) space-filling representations of the X-ray crystal structures of [2]catenane **28** and [3]catenane **29**

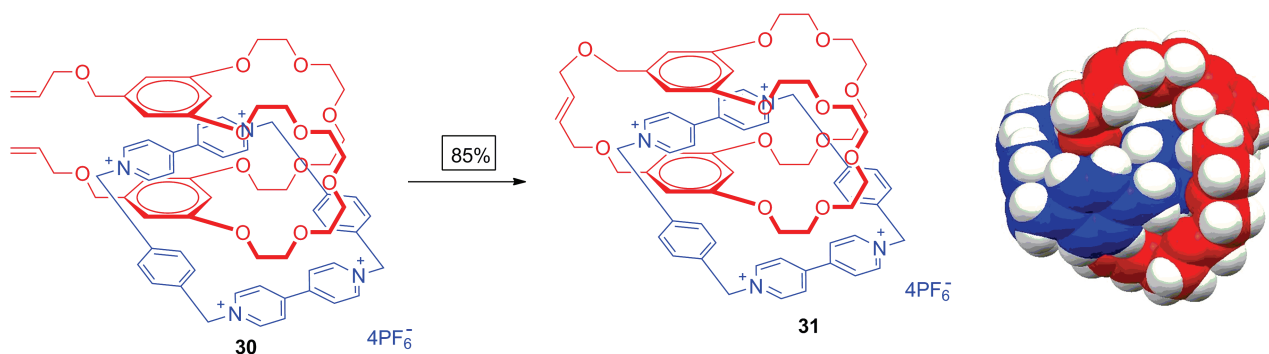


图 14 夹心模板法合成[2]索烃 **31** 以及它的空间填充型晶体结构

Figure 14 Taco complex template synthesis of a cryptand/paraquat [2]catenane **31** and space-filling representation of the X-ray crystal structure of [2]catenane **31**

最近, 黄飞鹤课题组^[47]制备了基于两个不同三桥穴醚主体的[2]索烃 **34** 和 **35**(图 15)。这两个穴醚分别为基于双苯并-24-冠-8 (DB24C8)的三桥穴醚 **32** 和基于双间苯-26-冠-8 (BMP26C8)的三桥穴醚 **33**, 这两个三桥穴醚在化学结构上只有微小的区别。然而, 正是这微小的结构差别导致了所得到的索烃结构在固态下具有巨大的结构差异。从这两个索烃的晶体结构可以发现, 小环番客体 **17** 似乎选择性的通过三桥穴醚较大的空腔并形成互锁结构。这为进一步研究三桥穴醚基于的索烃和分子机器提供了基础。同时利用这一有趣的现象可以选择性的制备聚轮烷和聚索烃。

6 基于其他冠醚衍生物的索烃

索烃由于其复杂的分子结构, 常常要在有机极性溶剂中进行驱动。然而, 这极大的限制了这种优美的索烃结构在生物体系中的应用。最近, Stoddart 课题组^[48]将传统的索烃运动在水相中实现了。他们将环番由非水溶的六氟磷酸盐转换为水溶的三氟乙酸盐, 所得到的[2]索烃 **38** 因此溶解于水相中。有趣的是, 这种水溶性索烃在电化学和酸碱驱动下是可以转动的, 代表了一类非常有前景的水溶性分子机器。由于四硫富瓦烯更富电子, 所以此位点位于环番 **37** 的空腔内(图 16)。因此, 当施加

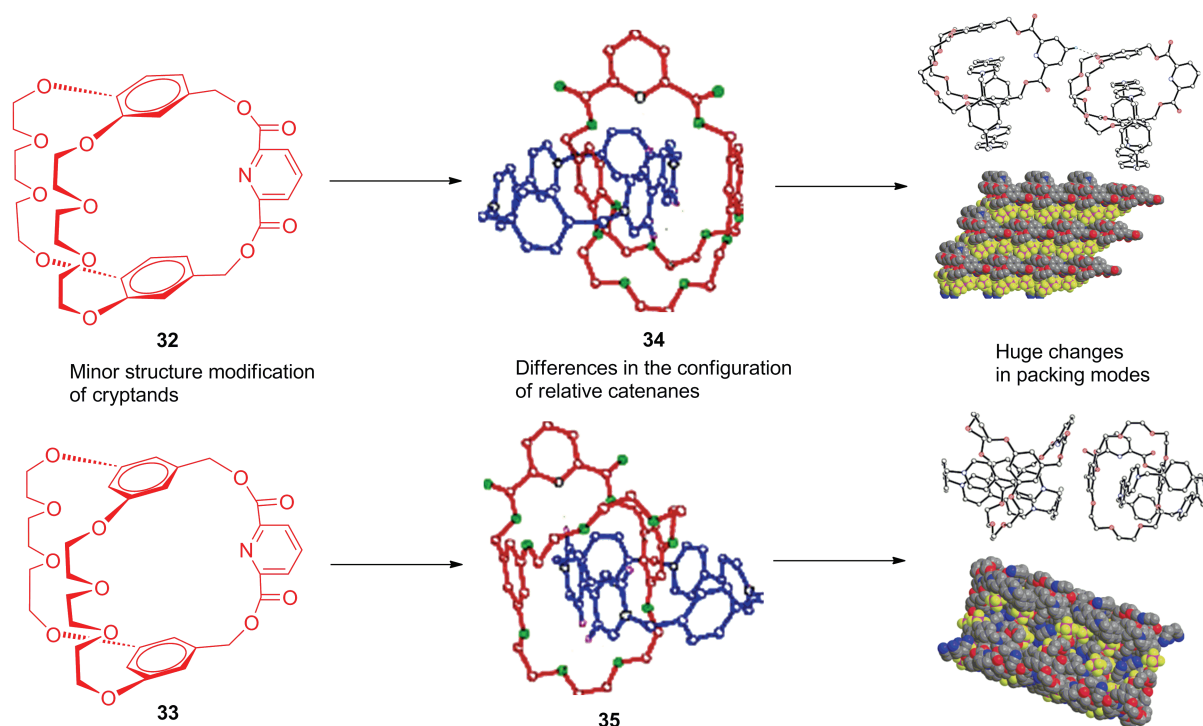


图 15 两个三桥穴醚基于的[2]索烃 **34** 和 **35** 的化学结构、晶体结构以及晶体堆积结构

Figure 15 Chemical structures, crystal structures and packing crystal structures of two [2]catenane **34** and **35** based on DB24C8-based cryptand **32** and BMP26C8-based cryptand **33**

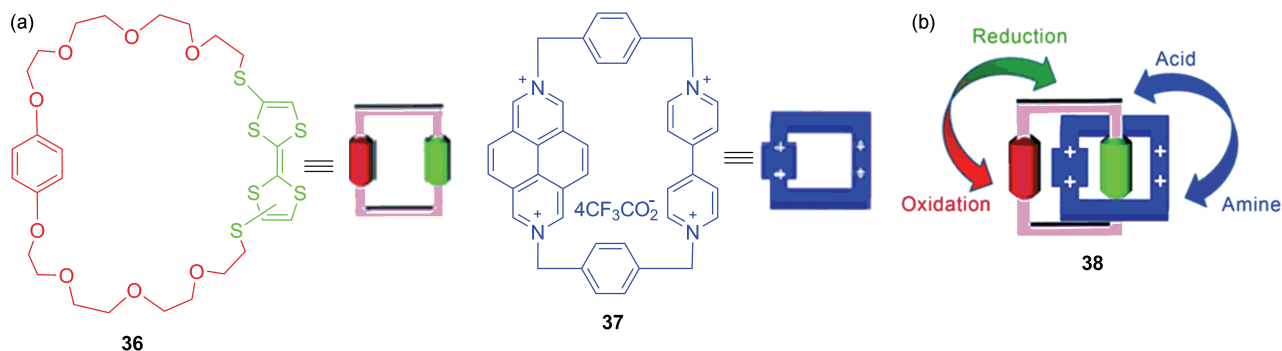


图 16 (a)冠醚 **36** 和环番 **37** 的化学结构和(b)卡通图示[2]索烃 **38** 的双重响应性运动

Figure 16 (a) Chemical structures of crown ether **36** and cyclophane **37**, and (b) cartoon representation of the dual-responsive circumrotational movements of the [2]catenane **38**

电压使四硫富瓦烯位点变为缺电子时,冠醚中的苯环位点就会运动到环番内部。同样的,由于环番中的氮杂芘位点更缺电子,所以其位于冠醚空腔。然而此位点可与胺生成更稳定的螯合物,从而可实现酸碱驱动的运动。这一成果使生物体系利用人工的分子机器在分子水平进行调控更进一步,意义重大。

高级的拓扑结构总是新引入的。因此通过自组装制备具有高级拓扑结构的组装体总是令人感兴趣。在2008年,Peinador和Quintela等^[49]利用较大的冠醚环**39**与**9**和**40**进行自组装得到了一个双重互锁的[2]索烃**41**(图17)。这一工作阐明了氢键、 π -堆积作用以及金属配位怎样协同作用得到一个高级的组装结构的。

模板效应有利于高效的制备索烃结构。2004年,Beer课题组^[18]首次提出利用阴离子模板制备索烃结构

(图18)。研究发现,阴离子的选择对于合成索烃至关重要。他们的这一创造性的工作为他们随后的近十年中在利用阴离子模板制备机械互锁结构打下了坚实的基础^[50]。

奥林匹克烷**44**(olympiadane)的成功合成可以说是Stoddart课题组已经把 π 供体/ π 受体模板作用自组装形成索烃的方法发展到了极致,且已被证明具有非常好的通用性(图19)。他们为了能有更好的供体作用,便将更富电子的1,5-二氧基萘基替代了冠醚中的苯环结构,在两次供体/受体模板作用下自组装得到了产率为5%的[5]索烃结构。因为[5]索烃**44**结构类似于国际奥林匹克运动会的五环标志,从而被Stoddart课题组^[51]命名为“奥林匹克烷(olympiadane)”。这个分子的合成体现了超

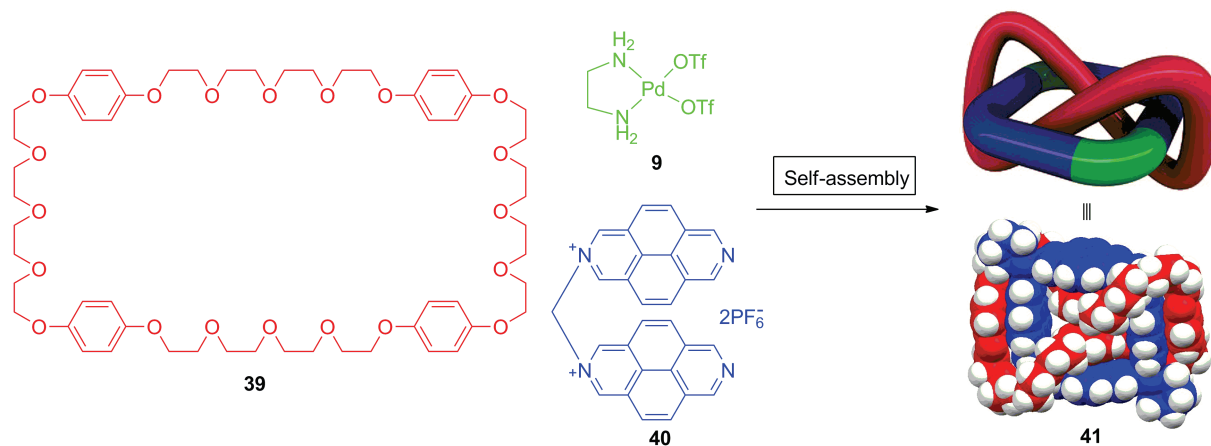


图17 合成双重互锁的[2]索烃**41**以及它的空间填充型晶体结构

Figure 17 Synthesis of a doubly interlocked [2]catenane **41** and space-filling representation of the X-ray crystal structure of [2]catenane **41**

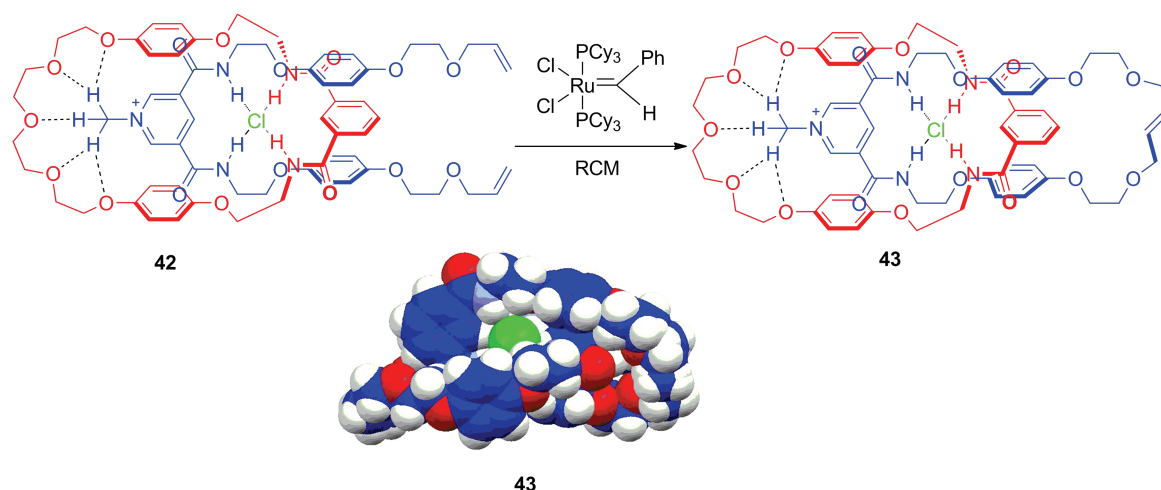


图18 阴离子模板导向的[2]索烃**43**的合成以及它的空间填充型晶体结构

Figure 18 Anion template-directed synthesis of [2]catenane **43** and space-filling representation of the X-ray crystal structure of [2]catenane **43**

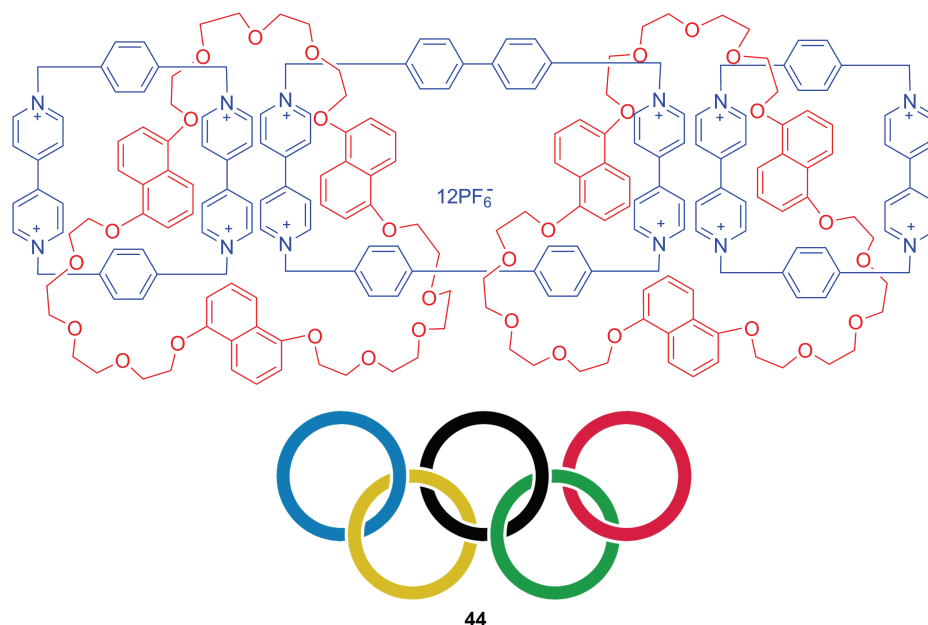


图 19 奥林匹克烷 44
Figure 19 Olympiadane 44

分子化学家对结构美的追求是强烈的。在高温时(60 °C), 通过核磁共振氢谱研究此分子是高度对称的, 这主要是因为高温下索烃的各个组分高速转动。当温度降为室温时, 谱峰变宽, 运动受到一定的限制。当温度降为 0 °C 时, 小环番的质子信号产生裂分, 说明旋转运动很慢, 受到了极大的限制。通过计算得到在 0 °C 时发生旋转运动需要克服的能垒为 61.5 kJ/mol。

7 结论

总结了基于冠醚衍生物的索烃化学的研究进展, 尽可能全面的选择了具有代表性的索烃结构进行综述。以冠醚环的大小为主线, 系统介绍了基于冠醚衍生索烃的设计、合成、晶体结构以及功能性应用。尽管冠醚衍生物基于的索烃化学取得了一定的进展, 但想真正将索烃在分子水平上的运动转变为大范围材料性质的调控与应用还有很长的路要走。但我们相信, 基于冠醚衍生物的索烃化学每前进一小步, 将是推动索烃化学功能实现与应用的一大步!

References

- [1] Nepogodiev, S. A.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1959.
- [2] Beves, J. E. B.; Blight, A.; Campbell, C. J.; Leigh, D. A.; McBurney, R. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 9260.
- [3] Forgan, R. S.; Sauvage, J.-P.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 5434.
- [4] Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1643.
- [5] Niu, Z.; Gibson, H. W. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6024.
- [6] Amabilino, D. B.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2725.
- [7] Safarowsky, O.; Windisch, B.; Mohry, A.; Vögtle, F. *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 437.
- [8] Hudson, B.; Vinograd, J. *Nature* **1967**, 216, 647.
- [9] Clayton, D. A.; Vinograd, J. *Nature* **1967**, 216, 652.
- [10] Wikoff, W. R.; Liljas, L.; Duda, R. L.; Tsuruta, H.; Hendrix, R. W.; Johnson, J. E. *Science* **2000**, 289, 2129.
- [11] Logeman, E.; Rissler, K.; Schill, G.; Fritz, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1981**, 114, 2245.
- [12] Schill, G.; Rissler, K.; Fritz, H.; Vetter, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1981**, 20, 187.
- [13] Schill, G.; Schweickert, N.; Fritz, H.; Vetter, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1983**, 22, 889.
- [14] Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Chambron, J.-C.; Gullerez, S.; Coudret, C. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 993.
- [15] Stoddart, J. F. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1521.
- [16] Beves, J. E.; Blight, B. A.; Campbell, C. J.; Leigh, D. A.; McBurney, R. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 9260.
- [17] Leigh, D. A.; Lusby, P. J.; Teat, S. J.; Wilson, A. J.; Wong, J. K. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 1538.
- [18] Sambrook, M. R.; Beer, P. D.; Wisner, J. A.; Paul, R. L.; Cowley, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15364.
- [19] Hunter, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5303.
- [20] Vögtle, F.; Meier, S.; Hoss, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, 31, 1619.
- [21] Johnston, A. G.; Leigh, D. A.; Pritchard, R. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 1209.
- [22] Harada, A. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 456.
- [23] Liu, Y.; Yang, Z.; Chen, Y. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 5298.
- [24] Kim, K. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 96.
- [25] Park, K.-M.; Kim, S.-Y.; Heo, J.; Whang, D.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2140.
- [26] Ashton, P. R.; Goodnow, T. T.; Kaifer, A. E.; Reddington, M. V.; Slawin, A. M. Z.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Vicent, C.; Williams, D. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, 28, 1396.
- [27] Balzani, V.; Credi, A.; Langford, S. J.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Venturi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3542.
- [28] Amabilino, D. B.; Ashton, P. R.; Brown, C. L.; Cordora, E.; Godi-

- nez, L. A.; Godinez, L. A.; Kaifer, A. E.; Newton, S. P.; Pietraszkiewicz, M.; Philp, D.; Raymo, F. M.; Reder, A. S.; Rutland, M. T.; Slawin, A. M. E.; Spencer, N.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1271.
- [29] Yan, X.; Wei, P.; Zhang, M.; Chi, X.; Liu, J.; Huang, F. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6370.
- [30] Yan, X.; Wang, F.; Zheng, B.; Huang, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6042.
- [31] Guidry, E. N.; Cantrill, S. J.; Stoddart, J. F.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2129.
- [32] Chiu, S.-H.; Elizarov, A. M.; Glink, P. T.; Stoddart, J. F. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3561.
- [33] Loeb, S. J.; Wisner, J. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2838.
- [34] Loeb, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 226.
- [35] Hubbard, A. L.; Dacidson, G. J. E.; Patel, R. H.; Wisner, J. A.; Loeb, S. J. *Chem. Commun.* **2004**, 138.
- [36] Zhu, X.-Z.; Chen, C.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13158.
- [37] Blanco, V.; Chas, M.; Abella, D.; Peinador, C.; Quintela, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13978.
- [38] Zhang, M.; Luo, Y.; Zheng, B.; Yan, X.; Fronczek, F. R.; Huang, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6798.
- [39] Miljanić, O. Š.; Stoddart, J. F. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 12966.
- [40] Liu, Y.; Bruneau, A.; He, J.; Abliz, Z. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 765.
- [41] Niu, Z.; Slebodnick, C.; Bonrad, K.; Huang, F.; Gibson, H. W. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2872.
- [42] Yan, X.; Wei, P.; Xia, B.; Huang, F.; Zhou, Q. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4968.
- [43] Zhang, M.; Zhu, K.; Huang, F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8131.
- [44] Niu, Z.; Huang, F.; Gibson, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2836.
- [45] Liu, M.; Li, S.; Zhang, M.; Zhou, Q.; Wang, F.; Hu, M.; Fronczek, F. R.; Li, N.; Huang, F. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1288.
- [46] Li, S.; Liu, M.; Zheng, B.; Zhu, K.; Wang, F.; Li, N.; Zhao, X.-L.; Huang, F. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3350.
- [47] Liu, M.; Li, S.; Hu, M.; Wang, F.; Huang, F. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 760.
- [48] Fang, L.; Wang, C.; Fahrenbach, A. C.; Trabolsi, A.; Botros, Y. Y.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1805.
- [49] Peinador, C.; Blanco, V.; Quintela, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 920.
- [50] Vickers, M. S.; Beer, P. D. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 211.
- [51] Amabilino, D. B.; Ashton, P. R.; Reder, A. S.; Spencer, N.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 1286.

(Li, L.)