基于新型帆船型络合物的超分子组装

张世龙 蒋腊生*

(华南师范大学化学与环境学院 广州 510006)

摘要 由于二芳基冠醚独特的大环型空腔结构及其对于客体分子的良好络合能力, 利用分子内氢键成功设计了一类新型的、可通过酸碱控制其构型的帆船型自身络合物, 对其进行了超分子组装, 进而合成了一种新型索烃. 通过利用分子间的电荷转移相互作用, 以主体: 客体=1:1的模板法, 合成了一类新颖的索烃, 利用了 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、HRMS 和 ^1H - ^1H NOESY 表征了其结构, 希望通过改变酸碱环境控制其驱动.

关键词 自身络合物; 电荷转移相互作用; 索烃

Supramolecular Assembly Based on the Novel Sail-Boat-Shaped Self-Complexes

Zhang, Shilong Jiang, Lasheng*

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006)

Abstract Owing to the unique macrocyclic-cavity structure of crown ether and the capability of complexing with guest molecules, our group successfully designed and synthesized a novel Sailboat-Shaped self-complex by using intramolecular hydrogen bonds, which are able to switch its configuration during the different pH value. Furthermore, a novel catenane which based on the sailboat-shaped self-complex was obtained by using intermolecular charge transfer interaction and through the template-directed method, and its structure was identified by ^1H NMR, ^{13}C NMR, HRMS and ^1H - ^1H NOESY. It is hoped that it can be successfully controlled by the pH value conversion.

Keywords self-complexes; charge transfer interaction; catenane

超分子化学是以分子间相互作用, 也就是以分子间通过非共价键, 分子间相互作用形成的各种各样的分子聚集体为研究核心^[1-3]. 基本上涉及到超分子组装的分子间作用力大致有: 金属离子-有机物配位键、氢键作用, π - π 堆积作用, 静电作用和亲水-疏水作用^[4]. 被称为主客体化学(Host-Guest Chemistry)^[5]的超分子化学, 对主体和客体的选择也有讲究, 常见的主体有冠醚、穴醚、环糊精^[6]、杯芳烃和葫芦脲等^[7,8]; 常见的客体有 4,4'-联吡啶正离子^[9,10,18]、二级胺正离子或是金属离子^[11].

冠醚是主客体化学中的第一代主体化合物, 作为最常见的具有空腔的大环主体化合物, 它的主客体体系的分子间作用力中经常涉及到 π - π 堆积、氢键等, 拥有广阔的发展前景. George 课题组^[12]在 1982 年首次对二芳基冠醚引入了侧臂, 赋予了其额外的功能. 侧臂冠醚与

普通的母体冠醚相比, 配位选择性和离子的键合能力都有一定的提高^[13]. 不仅冠醚环能够作为识别点合成索烃轮烷一类的化合物, 若赋予具有选择性的功能侧臂, 同样能够让功能侧臂参与众多超分子化合物的组装.

本课题组^[14]在 2016 年完成了对二苯基侧臂冠醚和 4,4'-联吡啶正离子络合行为的研究, 通过酸碱控制发现, 相对于 4,4'-联吡啶正离子、二级胺正离子与冠醚环具有更强的分子间相互作用(图 1). 为研究多识别点超分子化合物中提供了宝贵的思路 and 实际经验.

报道了蔡-苯二芳基侧臂冠醚与环番的主-客体识别作用的组装行为, 为今后开展基于二芳基侧臂冠醚的轮烷索烃的研究及其他相关超分子功能体系的组装奠定了基础.

* Corresponding author. E-mail: 742923272@qq.com

Received October 1, 2018; revised October 29, 2018; published online November 25, 2018.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21072066), the Key Project on the Integration of Industry, Education and Research of Guangdong Province (No. 2012B090700003), and the Foundation of Young Teachers of South China Normal University (No. 14KJ02).

国家自然科学基金(No. 21072066)、广东省省部产学研基金(No. 2012B090700003)和华南师范大学青年教师科研培育基金(No. 14KJ02)资助项目.

图1 自身络合物与4,4-联吡啶正离子酸碱控制下的络合与解络合的过程

Figure 1 Base acid complexation/threading and recomplexation/detreading process of the self-complex and 4,4-bipyridine cation

1 结果与讨论

1.1 侧臂冠醚的自组装行为研究

首先采用准-高稀释模板法^[15]合成萘-苯二芳基新型分子开关 **5-H**·PF₆, 我们预期目的是通过三步反应引入苄基(Scheme 1), 形成柔性的附带二级胺正离子的侧

链, 在质子化作用下只会发生分子的内组装, 即二级胺正离子与冠醚环上的氧原子形成氢键发生自身络合现象, 另外由于氢键作用, 醚氧链上氢的化学位移会变得复杂. 当侧链上的胺正离子在酸性环境下质子化后, 冠醚母体上的苯环在将会翻转导致 H₁ 进入冠醚环空腔内造成 H₁ 的屏蔽效应, 核磁共振氢谱显示其化学位移处于 δ 5.693. 当化合物处于碱性环境下二级胺正离子将会去质子化, 氢键消失导致侧链往冠醚外部摆出, 也使醚氧链上的氢的化学位移变得简单. **5-H**·PF₆ 在碱性环境下, 其 H₁ 不再处于空腔内, 化学位移往低场移动. 随后通过加入 8 倍量三氟乙酸分子开关回归原来的帆船式构型, H₁ 化学位移为 δ 5.892. 总体来说可以对其实行如图 2 的酸碱调控模式.

1.2 索烃的合成及其动态调控研究

将 **5-H**·PF₆ 加入三乙胺去质子化后, 我们使用二碳酸二叔丁酯对其二级胺进行保护使之作为索烃的主体 **3**. 在制作客体的过程中原料包含了缺电子的双联吡啶阳离子, 利用电荷辅助的 π - π 相互作用, 使环叠的前体即双吡啶阳离子在关环之前, 首先穿过富电子的冠醚环, 再利用钳夹合成法^[16]与对苯二苄溴反应从而关环. 只要将双联吡啶阳离子、**5-H**·PF₆ 和对苯二苄溴溶解于无水乙腈反应 14 d 后, 直接加强酸脱去保护基^[17]得到如 Scheme 2 带功能侧臂的新型索烃锁链 **6**. 通过 **5-H**·PF₆ 与锁烃的紫外-可见吸收图谱(图 3)分析, 发现

图式1 自身络合物 **5-H**·PF₆ 的合成路线
Scheme1 Synthetic routes of new self-complex **5-H**·PF₆

图2 $5\text{-H}\cdot\text{PF}_6$ 的酸碱控制核磁氢谱(600 MHz, CD_3OCD_3 , 20 $\mu\text{mol/L}$, 298 K)

Figure 2 An acid-base controlled ^1H NMR spectrum of $5\text{-H}\cdot\text{PF}_6$ (600 MHz, CD_3OCD_3 , 20 $\mu\text{mol/L}$, 298 K)
(a) $5\text{-H}\cdot\text{PF}_6$; (b) $5\text{-H}\cdot\text{PF}_6$ + 2 equiv. Et_3N ; (c) $5\text{-H}\cdot\text{PF}_6$ + 2 equiv. Et_3N + 8 equiv. $\text{C}_2\text{F}_3\text{CO}_2\text{H}$

锁烃 **6** 在 400~650 nm 有一宽吸收峰, 此吸收峰为电荷转移吸收带^[18], 而帆船型自身络合物 $5\text{-H}\cdot\text{PF}_6$ 不具备该特征, 说明索烃分子内存在电荷转移相互作用。希望能通过控制酸碱环境完成如 Scheme 3 的构型转换效果。

如图 4 所示, 索烃的核磁氢谱图复杂, 只能通过二维 ^1H - ^1H NOESY 进行进一步的解析。由于冠醚上苯环的 H_2 、 H_3 离吡啶环距离较近, 所受屏蔽效应很强, 将会位于高场; δ 2.6 的两个双重峰与 δ 6.15 的多重峰相关,

说明化学位移 δ 6.15 为 H_1 , 而 δ 2.6 的两个双重峰为 H_2 、 H_3 。吡啶环上的化学位移位于低场(图 5), 在碱性环境下峰型变钝, 说明 δ 9.1、9.3 为 H_{15} 、 H_{17} ; 继而 δ 8.35、8.20 为 H_{18} 、 H_{16} ; 由于 δ 7.55 的多重峰与 H_{15} 、 H_{17} 相关, H_{19} 位于该多重峰内; δ 4.35 与 3.98 为 H_{14} 、 H_{13} 两亚甲基的化学位移, 且该两亚甲基与 δ 7.55 为芳环氢相关, 说明 H_{10} 、 H_{11} 、 H_{12} 位于 δ 7.55 的多重峰; 而 δ 6.05~6.10 的多重峰与 H_{15} 、 H_{17} 相关, 并且环番上的亚甲基收到强

图式2 锁烃 **6** 的合成路线
Scheme 2 Synthetic routes of catenane **6**

图3 5-H•PF₆与锁烃6的紫外-可见吸收图谱
Figure 3 UV/Vis spectra of 5-H•PF₆ and catenane 6

吸电子的诱导效应, 导致化学位移移往低场, 该多重峰

为 H₂₀. δ 6.16~6.4 氢总数为 6, 且与 δ 4.4、4.25 醚氧链上的氢弱相关, 说明 δ 6.16~6.4 为萘环的氢的化学位移.

经过核磁氢谱和 ¹H-¹H NOESY 二维氢谱表征发现 H₁ 并没有位于 δ 5.5 左右的高场, 将锁烃 6 进行酸碱控制同样没有发生由于解络合而造成的由紫色到无色的变化, 也没有发生除了吡啶环上氢以外的明显变化. 由此可以认定索烃并没有达到如 Scheme 3 的预期效果, 实际效果基本如 Scheme 4 所示. 即无法通过质子化形成主体冠醚的分子内氢键从而使二级胺正离子将环番挤开从而停止索烃的运动. 导致这一结果的原因极有可能是冠醚的芳环与两个 4,4'-联吡啶正离子单元络合强度高于氢键, 从而导致索烃分子无法拥有在酸性环境下停

图4 锁烃6的 ¹H-¹H NOESY 图谱(600 MHz, CD₃OCD₃, 40 μ mol/L, 298 K)
Figure 4 ¹H-¹H NOESY spectrum of catenane 6 (600 MHz, CD₃OCD₃, 40 μ mol/L, 298 K)

图式3 预想中的构型变化
Scheme 3 Imagine configuration transformation

图5 锁烃6的酸碱控制核磁氢谱(600 MHz, CD_3OCD_3 , 40 $\mu\text{mol/L}$, 298 K)

Figure 5 An acid-base controlled ^1H NMR spectrum of catenane **6** (600 MHz, CD_3OCD_3 , 40 $\mu\text{mol/L}$, 298 K)

(a) Catenane **6**; (b) catenane **6** + 2 equiv. Et_3N ; (c) catenane **6** + 2 equiv. Et_3N + 2 equiv. Et_3N ; (d) catenane **6** + 2 equiv. Et_3N + 2 equiv. Et_3N + 8 equiv. CF_3COOH

图式4 实际的构型变化.

Scheme 4 Actually configuration transformation

止驱动的能力. 其核磁氢谱酸碱滴定如图5.

2 结论

通过酸碱控制手段证实了 **5**· H^+PF_6^- 具有络合-解络合的能力, 碱性环境下能摆出其侧臂, 酸性环境中形成帆船型络合物; 索烃的主体冠醚的侧臂在酸碱控制中无法被控制的原因极有可能是, 冠醚的芳环与两个 4,4'-联吡啶正离子单元分子作用力强于二级胺与冠醚环形成的氢键. 分子设计层面, 如果能在课题的基础上减少一个 4,4'-联吡啶正离子单元, 也许能解决索烃存在的问题. 总而言之, 虽然结果没有预想中的完美, 但这将为我们设计新型分子机器的设计方面提供更

宝贵的思路.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

^1H NMR 和 ^{13}C NMR 在 AVANCE NEO Bruker 600 和 Varian AS400 核磁共振仪上测定, 氘代试剂为氘代氯仿或氘代丙酮, 以 TMS 作为内标. HR-ESI-MS 用 Bruker Solarix XR FTMS (HRMS) 高分辨液质联用仪测定. 所有试剂除特殊说明外均通过商业途径购买, 均未进一步纯化, 直接使用. 常见溶剂均按照标准方法进行干燥处理. 所有反应均在氮气环境下进行. 所有产率均为分离提纯后的计算结果. 化合物 **1** 由文献[19]合成.

3.2 化合物 2 的合成

将化合物 1 (10 g, 12.2 mmol) 和 2,5-二羟基苯甲酸甲酯的乙腈溶液(50 mL)移至滴液漏斗中, 以 1 mL/h 的滴速、加入含有 250 mL 乙腈与碳酸钾(9 g, 65.2 mmol) 的悬浊液并快速搅拌, 反应温度控制在 90 °C。三天之内滴完, 随后继续反应 24 h, 薄层色谱法[V(甲醇): V(乙酸乙酯): V(二氯甲烷)=0.5: 5: 5]跟踪反应进程。反应完毕后抽滤、浓缩滤液后以洗脱液[V(乙醚): V(二氯甲烷)=2: 8]柱色谱分离。甲醇重结晶, 烘干得白色针状晶体, 产率 41%。m.p. 72~74 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.83 (d, *J*=8.29 Hz, 2H), 7.25 (t, *J*=8.15 Hz, 2H), 6.72 (d, *J*=7.6 Hz, 2H), 6.68~6.64 (m, 1H), 6.27 (d, *J*=8.97 Hz, 1H), 4.24~4.17 (m, 4H), 4.05~3.95 (m, 4H), 3.86~3.74 (m, 12H), 3.74~3.62 (m, 12H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 166.34, 154.27, 152.71, 152.37, 126.66, 125.10, 120.94, 120.11, 116.61, 116.27, 114.54, 105.58, 70.82, 69.69, 67.97, 51.89. HRMS (ESI) calcd for C₃₄H₄₈NO₁₂ [M+NH₄⁺] 662.3177, found 662.3171; calcd for C₃₄H₄₄NaO₁₂ [M+Na⁺] 667.2731, found 667.2725; calcd for C₃₄H₄₄KO₁₂ [M+K⁺] 683.2470, found 683.2464.

3.3 化合物 3 的合成

化合物 2 (2 g, 3.11 mmol) 和无水四氢呋喃配成 10 mL 溶液移至滴液漏斗, 冰浴状态下缓慢滴加氢化锂铝 (0.5 g, 13 mmol) 的无水四氢呋喃溶液(5 mL), 0 °C 搅拌 2 h 后, 薄层色谱法[V(甲醇): V(乙酸乙酯): V(二氯甲烷)=0.5: 5: 5]跟踪反应进程。反应完毕后冰浴状态下缓慢滴加乙酸乙酯至无气泡产生, 搅拌 20 min 后蒸除溶剂, 加入 20 mL 的 8% 稀盐酸与 20 mL 二氯甲烷搅拌至瓶壁无残留物, 分液漏斗分液, 水相以 20 mL 二氯甲烷萃取两次, 蒸发溶剂, 甲醇重结晶后烘干得白色针状晶体, 产率 98%。m.p. 61~63 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.88~7.82 (m, 2H), 7.31~7.27 (m, 2H), 6.75 (t, *J*=6.66 Hz, 2H), 6.60~6.58 (m, 2H), 6.47~6.43 (m, 1H), 4.45 (s, 2H), 4.26~4.20 (m, 4H), 4.02~3.94 (m, 4H), 3.88~3.85 (m, 2H), 3.83~3.76 (m, 6H), 3.76~3.63 (m, 16H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 154.31, 153.02, 150.96, 131.42, 126.73, 125.19, 155.29, 114.61, 113.76, 105.74, 70.86, 70.51, 69.72, 68.75, 68.08, 67.93, 61.75. HRMS (ESI) calcd for C₃₃H₄₈NO₁₁ [M+NH₄⁺] 634.3228, found 634.3222; calcd for C₃₃H₄₄NaO₁₁ [M+Na⁺] 639.2782, found 639.2776; calcd for C₃₃H₄₄NaO₁₁ [M+K⁺] 655.2521, found 655.2515.

3.4 化合物 4 的合成

3 (1 g, 1.62 mmol) 与 PCC (0.35 g, 1.62 mmol) 溶解于 10 mL 二氯甲烷搅拌 2 h, 薄层色谱法[V(甲醇): V(乙酸乙酯): V(二氯甲烷)=0.5: 5: 5]跟踪反应进程, 反应完毕后抽滤, 浓缩滤液后以洗脱剂[V(甲醇): V(乙酸乙酯): V(二氯甲烷)=0.5: 5: 5]柱色谱分离, 甲醇重结晶后烘干得白色针状晶体, 产率 89%。m.p. 71~73 °C; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 10.34 (s, 1H), 7.84 (t, *J*=9.31 Hz, 2H), 7.32~7.27 (m, 2H), 7.14 (s, 1H), 6.87 (d, *J*=7.99 Hz, 1H), 6.77 (d, *J*=7.62 Hz, 1H), 6.73 (d, *J*=7.24 Hz, 1H), 6.33 (d, *J*=8.72 Hz, 1H), 4.23 (d, *J*=18.06 Hz, 4H), 4.05~4.00 (m, 4H), 3.84~3.67 (m, 22H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 189.67, 155.97, 154.30, 152.70, 126.63, 125.13, 124.87, 124.07, 114.53, 110.59, 105.50, 71.17, 70.90, 70.62, 69.77, 69.57, 68.60, 67.97; HRMS (ESI) calcd for C₃₃H₄₆NO₁₁ [M+NH₄⁺] 632.3071, found 632.3065; calcd for C₃₃H₄₂NaO₁₁ [M+Na⁺] 637.2625; found 637.2619.

3.5 5-H•PF₆ 的合成

化合物 4 (200 mg, 0.325 mmol) 与苄胺(35 mg, 0.325 mmol) 溶解于 5 mL 甲苯, 移至带有分水器的双颈烧瓶中, 于 125 °C 搅拌 12 h, 蒸干甲苯, 冷却至室温后加入硼氢化钠(25 mg, 0.650 mmol)、5 mL 甲醇与 1 mL 二氯甲烷, 搅拌 4 h 之后直接蒸干, 冰浴状态下缓慢加入 2 mL 水和 2 mL 甲醇, 搅拌 10 min 后依次加入 4 mL 四氢呋喃、5 mL 甲醇、5 mL 8% 稀盐酸使反应物全部溶解。继续搅拌 4 h 后旋转蒸除有机溶剂, 以 15 mL 二氯甲烷萃取两次, 蒸干溶剂后将固体溶解于丙酮: 六氟磷酸铵饱和溶液(*V*: *V*=1: 1)中, 搅拌一夜, 蒸干丙酮抽滤, 甲醇重结晶得白色粒状晶体, 产率 77%。m.p. 97~99 °C; ¹H NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ: 8.00 (d, *J*=8.95 Hz, 1H), 7.87 (d, *J*=8.48 Hz, 1H), 7.53~7.46 (m, 4H), 7.42 (d, *J*=5.65 Hz, 2H), 7.32 (t, *J*=7.54 Hz, 1H), 7.11 (d, *J*=7.07 Hz, 1H), 6.97~6.94 (m, 2H), 6.84 (dd, *J*=2.74 Hz, 1H), 5.69 (d, *J*=3.26 Hz, 1H), 4.43~4.40 (m, 2H), 4.30~4.21 (m, 6H), 4.14 (s, 2H), 4.03~4.00 (m, 2H), 3.97 (s, 2H), 3.94~3.90 (m, 2H), 3.87~3.83 (m, 2H), 3.78~3.75 (m, 4H), 3.70 (m, 4H), 3.70~3.67 (m, 4H), 3.60~3.56 (m, 2H), 3.55~3.52 (m, 2H), 3.44~3.41 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃CN) δ: 154.52, 153.60, 153.38, 150.58, 130.75, 130.28, 129.81, 128.99, 126.63, 126.20, 126.00, 125.41, 119.27, 115.79, 115.50, 115.13, 113.67, 106.40, 105.93, 71.01, 70.73, 70.60, 70.50, 70.30, 70.18,

69.28, 69.24, 69.14, 69.09, 68.21, 68.15, 68.11, 68.00, 67.58, 49.80, 48.09. HRMS (ESI) calcd for $C_{40}H_{52}NO_{10}$ $[M - PF_6^-]$ 706.3580, found 706.3586.

3.6 锁烃 6 的合成

5-H•PF₆ (300 mg, 0.35 mmol)溶于 5 mL 二氯甲烷, 加入 1 mL 三乙胺与二碳酸二叔丁酯(0.2 mL, 0.92 mmol), 搅拌反应 8 h 后蒸干溶剂, 加入 5 mL 10%柠檬酸和 5 mL 二氯甲烷搅拌 1 h 后分液, 有机相用 5 mL 水洗涤 2 次, 蒸干溶剂后得无色黏稠油状液体. 加入双 4,4-联吡啶阳离子的六氟磷酸盐(248.4 mg, 0.35 mmol)和对苯二苄溴(93 mg, 0.35 mmol)和 15 mL 乙腈, 室温反应 14 d, 薄层色谱(V (甲醇): V (乙腈): V (饱和氯化铵水溶液)=7:3:3)跟踪反应. 反应完毕之后直接蒸发溶剂, 加入 10 mL 去离子水溶解产物得紫红色液体, 缓慢滴加 10 mL 饱和六氟磷酸铵溶液沉淀析出, 静置发现水溶液澄清后抽滤, 将沉淀溶于 10 mL 丙酮, 并加入 3 mL 三氟乙酸搅拌 8 h, 随之加入 5 mL 饱和六氟磷酸铵溶液搅拌 1 h, 旋蒸除去丙酮后沉淀析出, 随后抽滤, 以乙腈:水溶液(V : V =3:7)重结晶得紫黑色针状晶体, 产率 69%. m.p. 260~262 °C; 1H NMR (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 9.29 (dd, J =6.53 Hz, 4H), 9.03 (s, 4H), 8.36 (d, J =19.54 Hz, 4H), 8.20 (s, 4H), 7.68~7.48 (m, 13H), 6.38 (d, J =8.97 Hz, 2H), 6.32 (d, J =8.21 Hz, 2H), 6.23 (d, J =8.97 Hz, 1H), 6.18 (t, J =7.98 Hz, 1H), 6.16~5.97 (m, 9H), 4.41 (d, J =11.84 Hz, 4H), 4.34 (s, 2H), 4.30~4.20 (m, 4H), 4.08~4.14 (m, 4H), 3.92~4.04 (m, 8H), 3.86~3.92 (m, 2H), 3.80~3.85 (m, 2H), 3.78~3.72 (m, 2H), 3.70~3.61 (m, 4H), 3.51~3.37 (m, 4H), 2.68 (dd, J =8.14 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN) δ : 152.86, 152.26, 152.16, 151.26, 145.75, 145.63, 145.46, 145.28, 137.86, 137.79, 132.48, 132.09, 131.52, 131.12, 130.60, 130.08, 129.28, 129.25, 126.50, 126.15, 125.50, 125.44, 125.36, 120.01, 118.66, 118.01, 113.55, 109.34, 109.30, 105.10, 105.02, 72.02, 71.91, 71.42, 71.37, 71.22, 70.96, 70.89, 70.33, 70.28, 69.67, 69.00, 68.95, 68.87, 68.82, 65.90, 52.18, 46.80; HRMS (ESI) calcd for $C_{76}H_{84}F_{18}N_5O_{10}P_3$ $[M - 2PF_6^{2+}]$ 830.7566, found 830.7567; calcd

for $C_{76}H_{84}F_{12}N_5O_{10}P_2$ $[M - 2PF_6^{3+}]$ 505.5162, found 505.5160.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 2~4、5-H•PF₆ 以及锁烃 6 的氢谱数据、碳谱数据、高分辨质谱数据和 5-H•PF₆ 的酸碱调控氢谱数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-Journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Desiraju, G. R. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565.
- [2] Xiao, T. S.; Fan, J. S.; Zhou, H.; Lin, Q. S.; Yang, D. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 6869.
- [3] He, H. H.; Ye, Z. W.; Zheng, Y.; Xu, X.; Guo, C. L.; Xiao, Y.; Yang, W.; Qian, X. H.; Yang, Y. J. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2842.
- [4] Stoddart, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2017**, *56*, 11094.
- [5] Pressman, B. C.; Harris, H. J.; Jagger, W. S.; Jonson, J. H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1967**, *58*, 32.
- [6] Yan, Z. Q.; Huang, Q. F.; Liang, W. T.; Yu, X. K.; Zhou, D. Y.; Wu, W. H.; Chruma, J. J.; Yang, C. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 898.
- [7] Chen, Y.; Huang, F. H.; Li, Z. T.; Liu, Y. *Sci. China Chem.* **2018**, *61*, 979.
- [8] Jiao, Y.; Zhang, X. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 659 (in Chinese). (焦阳, 张希, 化学学报, **2018**, *76*, 659.)
- [9] Guo, Q. H.; Zhao, L.; Wang, M. X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 8386.
- [10] Chen, H. Q.; Fan, J. Z.; Hu, X. S.; Ma, J. W.; Wang, S. L.; Li, J.; Yu, Y. H.; Jia, X. S.; Li, C. *J. Chem. Sci.* **2015**, *6*, 197.
- [11] Rudkevich, D. M.; Mercer-Chalmers, J. D.; Verboom, W.; Ungaro, R.; de Jong, F.; Reinhoudt, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6124.
- [12] Rose, A. S.; Dennis, M. D.; George, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 625.
- [13] Zhu, S. S.; Carroll, P. J.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8713.
- [14] Jiang, F.; Chen, M.; Liang, J.; Gao, Z.; Tang, M.; Xu, Z.; Peng, B.; Zhu, S.; Jiang, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 3310.
- [15] Fan, J. Q.; Jiang, L. S.; Zhang, M.; Wei, N.; Feng, Y. F.; Wang, H. *Chin. Chem. Lett.* **2008**, *19*, 513.
- [16] Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*, Trans. by Zhao, Y.-P.; Sun, Z., Chemical Industry Press, Beijing, **2006** (in Chinese). (Steed, J. W.; Atwood, J. L. 超分子化学, 赵耀鹏, 孙震译, 化学工业出版社, 北京, **2006**.)
- [17] Gururaja, T. L.; Ramasubbu, N.; Levine, M. *J. Lett. Pept. Sci.* **1996**, *3*, 79.
- [18] Guo, Q. H.; Zhao, L.; Wang, M. X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 8386.
- [19] Basu, S.; Coskun, A.; Friedman, D. C.; Olson, M. A.; Bentez, D.; Tkatchouk, E.; Barin, G.; Yang, J.; Fahrenbach, A. C.; Goddard III, W. A.; Stoddart, J. F. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 2107.

(Lu, Y.)