

基于二苯并 24-冠-8 桥联双柱[5]芳烃的线性和网状超分子聚合物

霍博超 李 斌 苏 杭 曾宪强 徐凯迪 崔 雷*

(上海大学化学系 上海 200444)

摘要 设计合成了一种二苯并 24-冠-8 桥联双柱[5]芳烃杂交主体 **1**。利用含有 2 个 5-(1,2,3-*H*-三氮唑基)戊腈(TAPN)中性键合位点的双主题客体 **2** 与主体 **1** 中的柱[5]芳烃空腔的强络合构筑了 AA/BB 型的线性超分子聚合物。进而利用桥链冠醚部分与双主题二级铵盐客体 **3** 主客体包结自组装制备了三组分网状的超分子聚合物。通过对线性和网状聚合物进行 ^1H NMR、黏度、DOSY、SEM 等表征,结果表明超分子自组装体的形成呈现浓度依赖性,其线型超分子聚合物在氯仿/丙酮中($V:V=4:1$)的溶剂中临界聚集浓度(CPC)为 28 mmol/L。此研究设计了一种利用多次主客体相互作用构建高分子量聚合物的方法,为超分子聚合物的发展开辟了一条新的途径。

关键词 超分子聚合物;冠醚;柱芳烃;杂交主体

Linear and Cross-Linked Supramolecular Polymers Based on a Dibenzo-24-crown-8 Bridged Pillar[5]arene Dimer

Huo, Bochao Li, Bin Su, Hang Zeng, Xianqiang Xu, Kaidi Cui, Lei*

(Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200444)

Abstract One hybrid host molecule of dibenzo-24-crown-8 bridged pillar[5]arene dimer (**1**) was designed and synthesized. The combination of host **1** and ditopic guest **2** containing two 5-(1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)pentanenitrile (TAPN) binding sites could afford linear AA/BB-type supramolecular polymers based on TAPN•pillar[5]arene recognition motif. Further introduction of ditopic guest **3** containing two secondary ammonium parts yields cross-linked supramolecular polymers through the host-guest inclusion between dibenzo-24-crown-8 and secondary ammonium salt. The supramolecular polymers were characterized by various techniques such as ^1H NMR, viscosity, DOSY and SEM, indicating that the formation of these supramolecular polymer was concentration-dependent. The critical polymerization concentration (CPC) of the formation of linear supramolecular polymers in chloroform/acetone ($V:V=4:1$) solutions is 28 mmol/L. This work provides a new strategy for the fabrication of novel supramolecular aggregates based on orthogonal host-guest interactions of hybrid macrocycles.

Keywords supramolecular polymer; crown ether; pillararene; hybrid host

超分子聚合物是高分子科学与超分子化学的完美结合体,是单体基元通过分子间弱的非共价键作用组装得到的可逆的、高度方向性的聚合物阵列^[1~6]。该阵列具有丰富的动态可逆性和外部环境(温度、浓度、溶剂极性)的刺激响应性的特点,这赋予了超分子聚合物比传统高分子聚合物在结构、功能、环境适应性等多方面更大的优势。利用主客体之间的相互作用自组装成超分子聚合物是这一领域的主要研究方向之一^[7]。近年来,化学家相继合成报道了基于冠醚/穴醚^[8~11]、环糊精^[12~15]、杯芳烃^[16~20]、葫芦脲^[21,22]、柱芳烃^[23~29]以及

多种大环杂交主体^[30,31]主客体识别的超分子聚合物,此外利用不同的主客体作用或主客体与其他非共价键作用(例如氢键和配位作用)的正交自组装策略制备了一系列结构独特的超分子聚合物^[32~36]。

自 2008 年首例柱芳烃大环主体分子被报道以来^[37],由于其完全刚性的结构特征和良好的主-客体识别性能^[37~48],在生物、材料和环境科学等领域得到广泛应用,如药物递送^[49,50]、提取和分离^[51]、刺激响应材料^[52]、超分子聚合物^[53~58]等领域。李春举课题组^[24,59~63]研究发现柱芳烃在有机相体系中对中性客体分子具有独特的

* Corresponding author. E-mail: cuilei@shu.edu.cn

Received November 1, 2018; revised January 22, 2019; published online March 29, 2019

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21772118, 21472122).

国家自然科学基金(Nos. 21772118, 21472122)资助项目。

强键合作用, 部分主客体在 CDCl_3 中的络合稳定常数高达 $105 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并通过与柱[5]芳烃的主-客体相互作用, 首次报道了基于柱芳烃的 AA/BB 型和 A2/B3 型的高分子量网状超分子聚合物, 其单体浓度为 100 mmol/L 时分子量可以达到 98 kDa 。目前, 通过其它大环化合物(冠醚和杯芳烃)依赖主客体相互络合构筑结构相似的中性超分子聚合物很难实现如此高的分子量^[24]。

利用柱芳烃和冠醚主体大环分子, 设计合成了二苯并 24-冠-8 桥联双柱[5]芳烃杂交主体分子 **1**, 该主体分子中含有的柱[5]芳烃空腔和 24-冠-8 空腔可依次与中性客体 **2** 中的基元 5-(1,2,3-1*H*-三唑基)戊腈(TAPN)及客体 **3** 中的二级铵盐进行主客体络合, 进而形成超分子自组装体。具体操作过程如下: 首先在溶有主体 **1** 的有机混合溶剂中(氯仿/丙酮, $V:V=4:1$)加入等物质的量的中性客体 **2**, 室温下搅拌 30 min 后, 得到客体 **2** 与柱[5]芳烃空腔络合形成线状的超分子聚合物, 然后室温下加入 0.5 equiv. 的二级铵盐客体 **3**, 最后得到主体 **1** 和两种不同客体络合构筑成的网状超分子聚合物(图 1)。

1 结果与讨论

1.1 主客体设计与合成

2013 年李春举课题组^[24]报道了基于柱[5]芳烃和客体 TAPN 通过弱相互作用可以形成 AA/BB 型的线型超分子聚合物。Horie 课题组^[10,11]报道了苯并 24-冠-8 可以与二级铵盐有效络合形成[2]准轮烷的线性超分子聚合物, 基于上述研究, 尝试设计同时含有柱[5]芳烃和冠醚

两种结构的主体分子。这样主体分子不仅可以分别和两种不同的客体分子络合, 还可能形成基于双重络合的网状超分子聚合物。在上述理念的基础上, 设计了主体分子二苯并 24-冠-8 桥联双柱[5]芳烃杂交主体分子 **1**。该主体分子可以通过一步反应合成直接得到。在乙腈溶液中, 分别加入 1 equiv. 的双氯甲基二苯并 24-冠-8 和 2 equiv. 的单羟基柱[5]芳烃, 在碱性条件下(K_2CO_3)回流反应 2 h 候得到反应液, 将反应液依次经过萃取、干燥、柱层析提纯后即可得到产物二苯并 24-冠-8 桥联双柱[5]芳烃杂交主体分子 **1**(产率 51%)(图 2)。

1.2 超分子聚合物的构筑

首先, 通过 $^1\text{H NMR}$ 实验对由主体 **1** 和客体 **2** 构筑的 AA/BB 型聚合物进行了系统性研究。由于客体 **3** 带有两个正电荷导致其在氯仿溶解性较差, 而在丙酮中有较好的溶解性, 因此选用 CDCl_3 和丙酮- d_6 的混合溶剂来进一步研究该超分子聚合物的自组装行为。如图 3 所示, 采集了不同浓度梯度下($0.5, 5, 10, 75, 100 \text{ mmol/L}$)等物质的量的主体 **1** 和客体 **2** 在丙酮/氯仿混合溶剂下的 $^1\text{H NMR}$ 谱图进行对照试验。实验表明主客体作用在核磁响应上是慢交换络合体系, 分别将主客体作用形成的超分子聚合物, 主客体作用形成的超分子低聚物和主客体未键合部分的信号峰分别标注为 sp, om 和 uc。在低浓度时(0.5 mmol/L), 低分子量的低聚物的信号峰(P^{om})相对比较明显(图 3g), 而随着浓度的增加, 信号峰(P^{om})逐渐变降低并最终消失, 而高分子量的聚合物的信号峰(P^{sp})强度逐渐升高(图 3a)。实验结果表明主体分子 **1** 和客

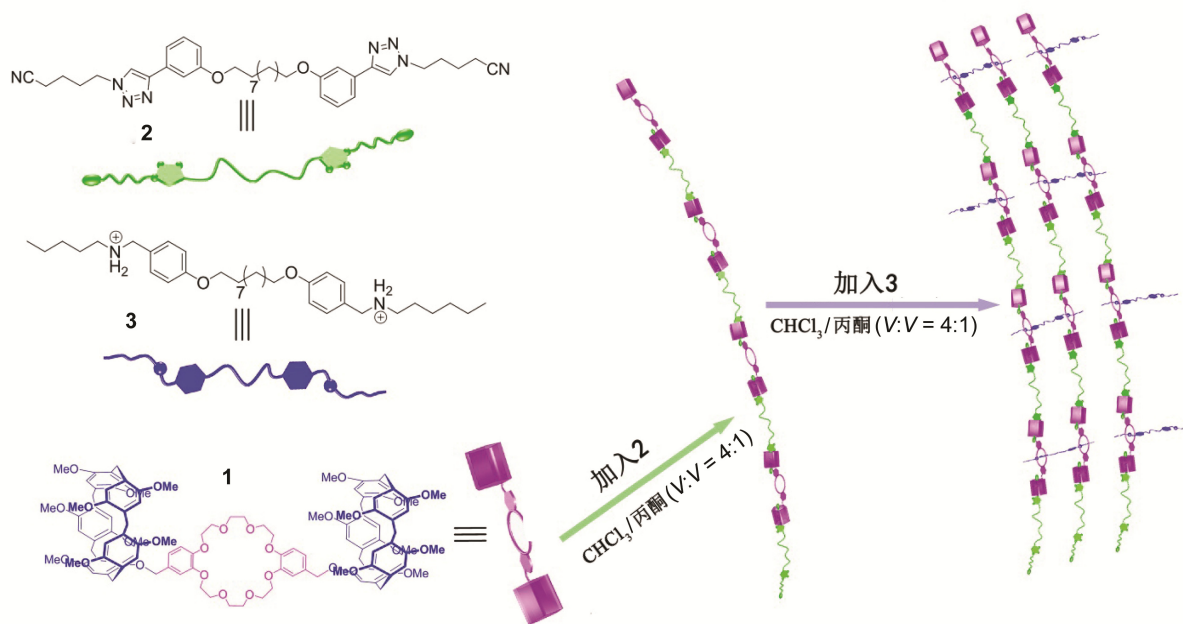


图 1 化合物 **1**, **2** 和 **3** 的结构以及线型和网状超分子聚合物的形成示意图
Figure 1 Chemical structures of **1**, **2** and **3** and the formation of linear and network supramolecular polymers

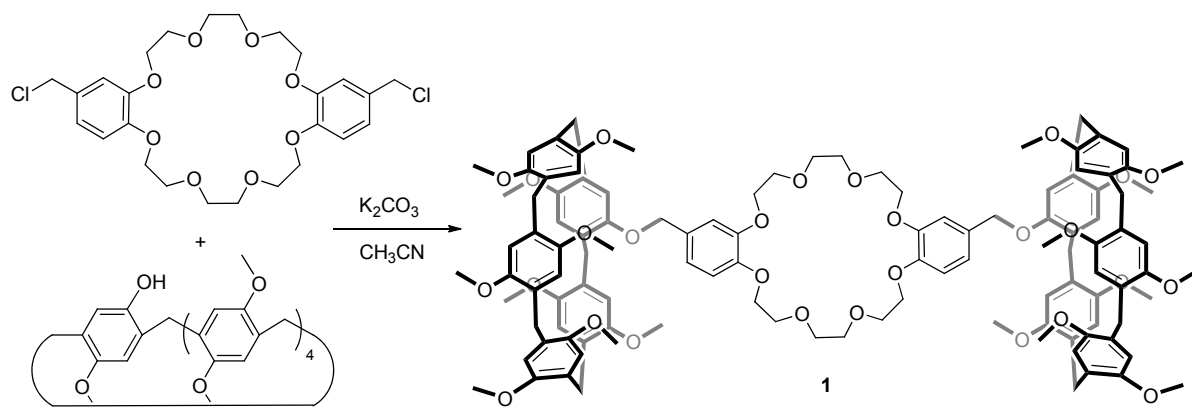


图2 主体1的合成图
Figure 2 Synthesis of host 1

体分子2形成的自组装聚合物呈现浓度依赖性,在高浓度下更容易形成高分子量的超分子聚合物。

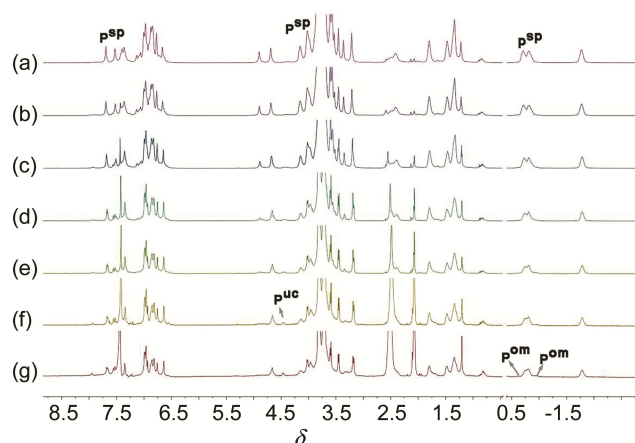


图3 主体1和客体2等化学计量比的变浓度¹H核磁共振谱图(500 MHz, CDCl₃/acetone-*d*₆, *V*:*V*=4:1, 298 K)

Figure 3 Variable concentration ¹H NMR of stoichiometric ratios of host 1 and guest 2 (500 MHz, CDCl₃/acetone-*d*₆, *V*:*V*=4:1, 298 K)

(a) 100 mmol/L; (b) 75 mmol/L; (c) 30 mmol/L; (d) 10 mmol/L; (e) 5 mmol/L; (f) 1 mmol/L; (g) 0.5 mmol/L. "om" represents the supramolecular oligomer formed by the action of the host and guest, "uc" represents the uncomplex of the host and guest; "uc" represents the supramolecular polymer formed by the action of the host and guest.

黏度实验是超分子聚合物形成的一个非常有效的表征手段,可用于测定超分子组装体的流变学特性和形成趋势。从图4(a)中可以看出,在低浓度区间(<28 mmol/L),曲线的斜率是1.02,表明在这一浓度范围内(2.5~28 mmol/L)低分子量的寡聚物为主要生成物^[64,65]。当浓度在28~100 mmol/L范围时,曲线的斜率达到了2.01,表明高分子量的超分子聚合物已经形成。从低浓度区间到高浓度区间斜率增大,说明组装体由低分子量的组装(聚集)体向高分子量的聚集体的转变,同时测得主体1c客体2体系的临界聚集浓度为28 mmol/L。为了进一步验证该自组装过程,又通过核磁共振(DOSY谱图)对该

体系的扩散系数进行了测试。首先对主体1c客体2进行了测试,如图4(b)所示,当主体1c客体2的单体浓度从0.5 mmol/L升至100 mmol/L的时候,浓度依赖的超分子体系扩散系数从 $3.79 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 降到了 $6.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。该实验结果也证明了随着主客体浓度的升高,自组装体系逐渐由低分子量的低聚物过渡到高分子量的高聚物,即超分子聚合物的形成。实验中还发现可以比较容易的从高浓度主体1与客体2的氯仿/丙酮溶液中抽出丝状纤维,通过扫描电子显微镜(SEM)可以观察到形成的棒状纤维粗细分布均匀,直径约为3 μm[图4(c), 4(d)], SEM也进一步证实主体1和客体2可以在高浓度条件下形成线型超分子聚合物。

为了验证设计,在主体1和客体2形成的线型超分子聚合物体系加入了客体3,期望可以形成网状超分子聚合物。将不同化学物质的量比(0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)的二级铵盐分别加入到上述AA/BB型超分子聚合物体系中,测量得到相应的增比粘度对数曲线(图5a)。由曲线的变化可以得知,随着客体3的浓度逐渐增加,体系的增比粘度升高了1.8倍(由0.66升高到1.19),实验表明体系中的二级铵盐进一步参与了超分子聚合物的构筑,形成了更大分子量的网状超分子聚合物。

为了进一步验证上述所得的实验结果,通过动态光散射实验(DLS),评估溶液中形成的超分子聚合物尺寸。实验结果如图5(b)所示,主体1(35 mmol/L)和等物质的量的客体2在CHCl₃/丙酮(*V*:*V*=4:1)的溶液体系中测得的粒径为277 nm,而加入二分之一物质的量(17.5 mmol/L)的客体3后,测得的粒径为1476 nm。DLS实验证明,当加入第二个客体3后,体系的流体学半径增加5倍以上,可以间接说明形成了更大体积的超分子聚合物。

为了进一步验证上述结果,通过核磁共振DOSY谱图对主体1c客体2c客体3复合体系的扩散系数进行测

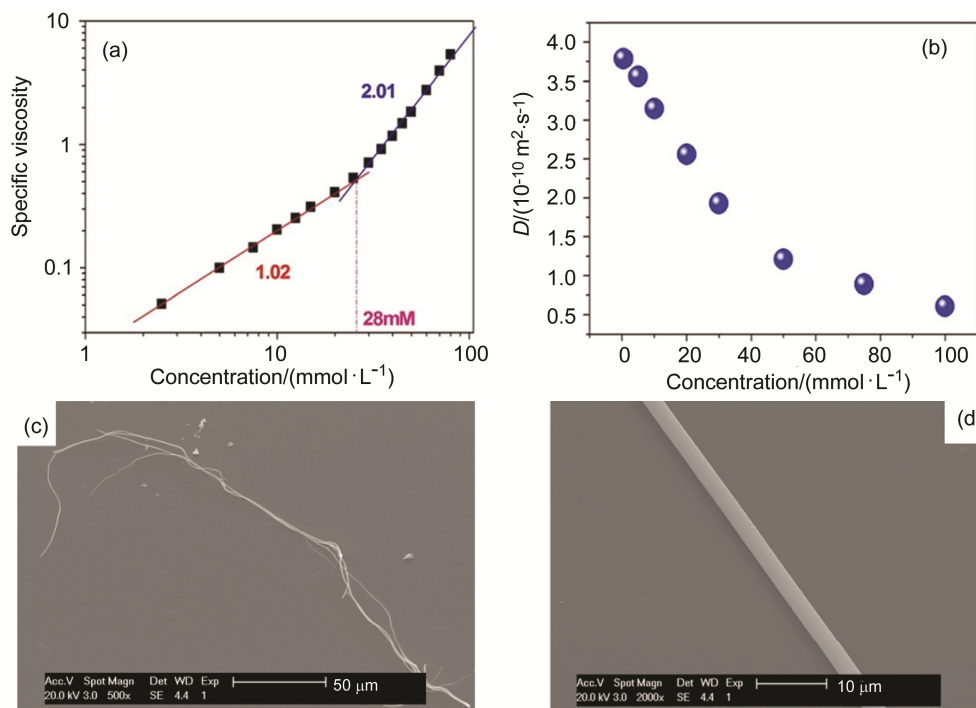


图4 (a)主体1 $\subset$ 客体2的混合物增比粘度的双对数曲线图(CHCl_3 /丙酮, $V:V=4:1$, 298 K); (b)主体1 $\subset$ 客体2混合物的 DOSY 曲线图(500 MHz, CDCl_3 /丙酮, $V:V=4:1$, 298 K); (c)和(d)主体1 $\subset$ 客体2在高浓度溶液中拉出的棒状纤维的 SEM 图像(CHCl_3 /丙酮, $V:V=4:1$)

Figure 4 (a) Specific viscosity (298 K) of a mixture of host 1 $\subset$ guest 2 in chloroform/acetone ($V:V=4:1$) solutions; (b) DOSY (500 MHz, 298 K) plot of solutions in CDCl_3 /acetone- d_6 ($V:V=4:1$) of host 1 $\subset$ guest 2 at multiple concentrations; (c) and (d) SEM images of a rod-like fiber drawn from a high concentration solution of host 1 $\subset$ guest 2 in chloroform/acetone ($V:V=4:1$)

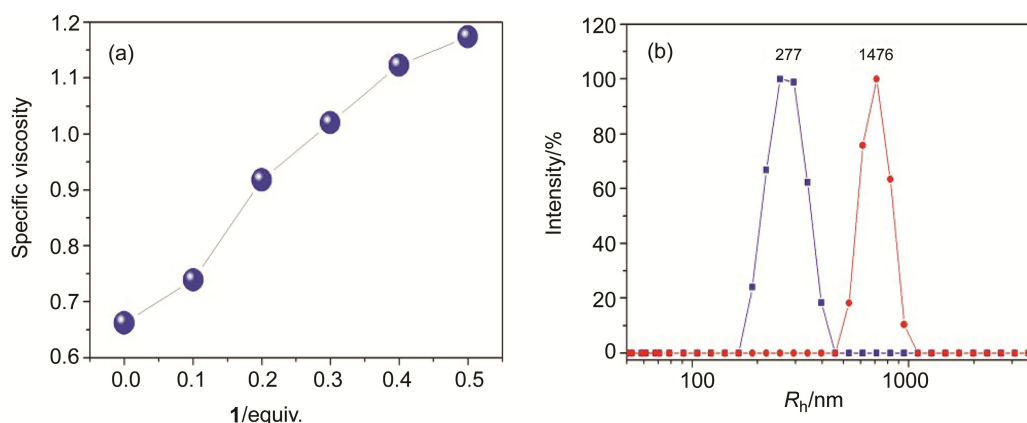


图5 (a)主体1 $\subset$ 客体2 $\subset$ 客体3的增比粘度的双对数曲线图(CHCl_3 /丙酮, $V:V=4:1$, 298 K, 主体1 $\subset$ 客体2的浓度大约为 28 mmol/L); (b) AA/BB 线型和网状聚合物在主体1为 35 mmol/L 的浓度下的流体力学半径值(CHCl_3 /丙酮, $V:V=4:1$, 298 K. ■: AA/BB 线型聚合物的流体力学半径值, ●: 网状聚合物的流体力学半径值)

Figure 5 (a) Specific viscosity (298 K) of a mixture of host 1 $\subset$ guest 2 $\subset$ guest 2 in chloroform/acetone ($V:V=4:1$) solutions (concentration of host 1 $\subset$ guest 2 is approximately 28 mmol/L); (b) hydrodynamic radius values (298 K) of AA/BB linear and network polymers at a concentration of 35 mmol/L in host 1 (chloroform/acetone, $V:V=4:1$). ■: hydrodynamic radius value of AA/BB linear polymer, ●: hydrodynamic radius value of cross-linked supramolecular polymer)

试. 选取 30 mmol/L 的主体1 $\subset$ 客体2体系进行实验, 向其中加入 15 mmol/L 的客体3, 发现主体1 $\subset$ 客体2 $\subset$ 客体3体系的扩散系数从 1.93×10^{-10} 降至 $1.34 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

实验结果进一步证明体系随着浓度的升高逐渐从低分子量的低聚物转变成高分子量的聚集体, 并最终形成超分子聚合物.

2 结论

设计合成一个苯并 24-冠-8-柱[5]芳烃杂交主体分子, 利用二级铵盐 α -24-冠-8 和 TAPN α -柱[5]芳烃 2 种分子识别基元, 成功构筑了结构新颖的线性和网状超分子聚合物, ^1H NMR、黏度、DOSY、SEM 等表征手段表明, 该组装体的形成是浓度依赖的, 其线型超分子聚合物在氯仿/丙酮($V:V=4:1$)的溶剂中临界聚集浓度为 28 mmol/L. AA/BB 型线性超分子聚合物的高浓度混合溶液中可拉出长而细的直径大约为 3 μm 的丝状纤维. 此外, 向主体 1 α -客体 2 体系中加入 0.5 equiv. 的客体 3 可以形成粒径为 1476nm 的高粘度的超分子聚合物. 此研究以两种大环形成的杂交主体为基元, 依赖正交主客体相互作用制备了结构新颖的多元超分子聚合物, 为超分子聚合物的发展开辟了一条新的途径.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Bruker AV500 核磁共振波谱仪, TMS 为内标, 氘代试剂为氘代丙酮和 CDCl_3 ; Bruker Daltonics, Inc. APEXIII 7.0 TESLAFTMS 高分辨质谱仪; 乌氏黏度计(内径 0.4 mm); X-4 digital 熔点测试仪; Malvern Zetasizer 3000 HAS 动态光散射仪(DLS). EYEL4 型旋转蒸发仪. 薄层板以及柱层层析硅胶(100 和 400 目)由青岛海洋化工厂生产; 石油醚为分析纯, 60~90 $^\circ\text{C}$; 乙酸乙酯为分析. 客体 2 和 3 按照文献方法[24]制备. 除乙腈使用前经无水处理外 其他试剂均为市售分析纯试剂.

3.2 实验方法

将 0.4 g (0.54 mmol/L)的单羟基柱[5]芳烃和 0.68 g 无水 K_2CO_3 分别加入 15 mL 无水乙腈中, 氮气保护下回流 20 min. 然后在溶于 10 mL 乙腈的双氯甲基二苯并 24-冠-8 (0.15 g, 0.27 mmol/L)的溶液中, 缓慢滴入上述反应溶液, 氮气保护下持续回流反应 2 d. 反应结束后冷却至室温, 抽滤, 旋干滤液, 硅胶柱层析分离得到杂交主体白色固体 1, 产率 51%. m.p. 101.5~102.3 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 7.03 (s, 2H), 6.96~6.94 (m, 2H), 6.87~6.71 (m, 20H), 6.64 (s, 2H), 4.79 (s, 4H), 3.94~3.93 (m, 8H), 3.86~3.84 (t, $J=5\text{Hz}$, 8H), 3.81~3.61 (m, 76H), 3.35(s, 6H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ : 151.2, 151.0, 150.9, 150.2, 149.1, 148.7, 131.4, 128.7, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 120.7, 115.5, 114.3, 114.2, 114.1, 113.8, 71.4, 70.7, 70.1, 69.8, 69.6, 56.0, 55.9, 55.7, 53.3, 30.1, 29.9, 29.8, 29.7. HRMS calcd for $\text{C}_{114}\text{H}_{128}\text{O}_{28} [\text{M}+\text{H}]^+$: 1946.8704, found 1946.8694.

辅助材料(Supporting Information) 主体 1 α -客体 2 和主体 1 α -客体 2 α -客体 3 的核磁共振氢谱, 主体 1 和客体 2 的核磁共振氢谱、碳谱以及高分辨质谱等图表. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Fouquey, C.; Lehn, J. M.; Levelut, A. M. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 254.
- [2] Wijnands, S. P. W.; Engelen, W.; Lafleur, R. P. M.; Meijer, E. W.; Merkx, M. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 65.
- [3] Zhou, Z.; Yan, X.; Cook, T. R.; Saha, M. L.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 806.
- [4] Hu, X.; Zhang, P.; Wu, X.; Xia, W.; Xiao, T.; Jiang, J.; Lin, C.; Wang, L. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 3060.
- [5] Xu, J.; Zhang, X. *Acta Polym. Sin.* **2017**, *1*, 37 (in Chinese). (徐江飞, 张希, 高分子学报, **2017**, *1*, 37.)
- [6] Huang, W.; Zhan, T.; Lin, F.; Zhao X. *Prog. Chem.* **2016**, *28*, 165 (in Chinese). (黄文忠, 占田广, 林枫, 赵新, 化学进展, **2016**, *28*, 165.)
- [7] Yang, L.; Tan, X.; Wang, Z.; Zhang, X. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7196.
- [8] Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495.
- [9] Yan, X.; Xu, D.; Chen, J.; Zhang, M.; Hu, B.; Yu, Y.; Huang, F. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3312.
- [10] Cheng, S.-C.; Chen, K.-J.; Suzuki, Y.; Tsuchido, Y.; Kuo, T.-S.; Osakada, K.; Horie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *140*, 90.
- [11] Chen, K.-J.; Tsai, Y.-C.; Suzuki, Y.; Osakada, K.; Miura, A.; Horie, M. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13321.
- [12] Miyauchi, M.; Harada, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11418.
- [13] Liu, Y.; Song, S.-H.; Chen, Y.; Zhao, Y.-L.; Yang, Y.-W. *Chem. Commun.* **2005**, *13*, 1702.
- [14] Zhang, Q.; Qu, D.-H.; Ma, X.; Tian, H. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9800.
- [15] Zhang, Q.; Qu, D.-H.; Wu, J.; Ma, X.; Wang, Q.; Tian, H. *Langmuir* **2013**, *29*, 5345.
- [16] Guo, Q.-H.; Fu, Z.-D.; Zhao, L.; Wang, M.-X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 13548.
- [17] Qian, H.; Guo, D.-S.; Liu, Y. *Asian J. Org. Chem.* **2012**, *1*, 155.
- [18] Yao, X.; Ma, X.; Tian, H. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5155.
- [19] Guo, D.; Zhang, T.; Wang, Y.; Liu, Y. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6779.
- [20] Villari, V.; Gattuso, G.; Notti, A.; Pappalardo, A.; Micali, N. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 5537.
- [21] Liu, Y.; Liu, K.; Wang, Z.; Zhang, X. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9930.
- [22] Harada, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 875.
- [23] Ogoshi, T.; Kayama, H.; Yamafuji, D.; Aoki, T.; Yamagishi, T. A. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3221.
- [24] Li, C.; Han, K.; Li, J.; Zhang, Y.; Chen, W.; Yu, Y.; Jia, X. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11892.
- [25] Nan, S.; Takahiro, K.; Tada-Aki, Y.; Yang, Y.-W.; Tomoki, O. *Chem* **2018**, *4*, 2029.
- [26] Yan, X.; Wang, F.; Zheng, B.; Huang, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6042.
- [27] Wei, P.; Yan, X.; Huang, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *44*, 815.
- [28] Lou, X.-Y.; Yang, Y.-W. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800668.
- [29] Wu, X.; Duan, Q.; Ni, M.; Hu, X.; Wang, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 437 (in Chinese). (吴旋, 段群鹏, 倪梦飞, 胡晓玉, 王乐勇, 有机化学, **2014**, *34*, 437.)
- [30] Li, M.; Han, K.; Li, J.; Jia, X.; Li, C. *Acta Polym. Sin.* **2017**, *129* (in Chinese). (李明阳, 韩康, 李健, 贾学顺, 李春举, 高分子学报, **2017**, *129*.)
- [31] Liu, Y.; Yang, Y.-W.; Li, L.; Chen, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1542.
- [32] Li, S.-L.; Xiao, T.; Hu, B.; Zhang, Y.; Zhao, F.; Ji, Y.; Yu, Y.; Lin,

- C.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10755.
- [33] Wang, K.; Guo, D.; Zhao, H.; Liu, Y. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 4023.
- [34] Guo, D.-S.; Chen, K.; Zhang, H.-Q.; Liu, Y. *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 436.
- [35] Zhao, H.; Guo, D.; Wang, L.; Qian, H.; Liu, Y. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11319.
- [36] Li, H.; Wang, J.; Ni, Y.; Zhou, Y.; Yan, D. *Acta Chim. Sinica* **2016**, 74, 415 (in Chinese).
(李惠梅, 王洁, 倪云洲, 周永丰, 颜德岳, 化学学报, **2016**, 74, 415.)
- [37] Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T. A.; Nakamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5022.
- [38] Ogoshi, T.; Takashima, S.; Yamagishi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 10962.
- [39] Li, C. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 12420.
- [40] Kakuta, T.; Yamagishi, T.; Ogoshi, T. *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 1656.
- [41] Mirzaei, S.; Wang, D.; Lindeman, S. V.; Sem, C. M.; Rathore, R. *Org. Lett.* **2018**, 20, 6583.
- [42] Trinh, T. M.; Nierengarten, I.; Holler, M. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 8019.
- [43] Hu, W.-B.; Yang, H.-M.; Hu, W.-J.; Ma, M.-L.; Zhao, X.-L.; Mi, X.-Q.; Liu, Y.; Li, J.-S.; Jiang, B.; Wen, K. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10460.
- [44] Li, C.; Zhao, L.; Li, J.; Ding, X.; Chen, S.; Zhang, Q.; Yu, Y.; Jia, X. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 9016.
- [45] Li, Z.-Y.; Zhang, Y.; Zhang, C.-W.; Chen, L.-J.; Wang, C.; Tan, H.; Yu, Y.; Li, X.; Yang, H.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 8577.
- [46] Li, C.; Xu, Q.; Li, J.; Yao, F.; Jia, X. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 1568.
- [47] Sun, Y.; Guo, F.; Zuo, T.; Hua, J.; Diao, G. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12042.
- [48] Wang, Y.; Ping, G.; Li, C. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 9858.
- [49] Wheate, N. J.; Dickson, K. A.; Kim, R. R.; Nematollahi, A.; Macquart, R. B.; Kayser, V.; Yu, G. C.; Bret Church, W.; Marsh, D. J. *J. Pharm. Sci.* **2016**, 105, 3615.
- [50] Li, B.; Meng, Z.; Li, Q.; Huang, X.; Kang, Z.; Dong, H.; Chen, J.; Sun, J.; Dong, Y.; Li, J.; Jia, X.; Sessler, J. L.; Meng, Q.; Li, C. *Chem. Sci.* **2017**, 8, 4458.
- [51] Huerta, E.; Metselaar, G. A.; Fragoso, A.; Santos, E.; Bo, C.; De, M. *J. Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 202.
- [52] Zhang, Z.; Luo, Y.; Chen, J.; Dong, S.; Yu, Y.; Ma, Z.; Huang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 1397.
- [53] Wang, C.; Lv, M.-Z.; Song, N.; Liu, Z.-J.; Wang, C.; Yang, Y.-W. *Macromolecules* **2017**, 50, 5759.
- [54] Song, N.; Chen, D.; Xia, M.-C.; Qiu, X.-L.; Ma, K.; Xu, B.; Tian, W.; Yang, Y.-W. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5526.
- [55] Wang, K.; Wang, C.-Y.; Wang, Y.; Li, H.; Bao, C.-Y.; Liu, J.; Zhang, S. X.-A.; Yang, Y.-W. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10528.
- [56] Shao, L.; Sun, J.; Hua, B.; Huang, F. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 4866.
- [57] Khairou, K.; Hassan, R. *Eur. Polym. J.* **2000**, 36, 2021.
- [58] Song, N.; Chen, D.-X.; Qiu, Y.-C.; Yang, X.-Y.; Xu, B.; Tian, W.; Yang, Y.-W. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 8231.
- [59] Li, C.; Chen, S.; Li, J.; Han, K.; Xu, M.; Hu, B.; Yu, Y.; Jia, X. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11294.
- [60] Han, K.; Zhang, Y.; Li, J.; Yu, Y.; Jia, X.; Li, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 11, 2057.
- [61] Li, C.; Han, K.; Li, J.; Zhang, H.; Ma, J.; Shu, X.; Chen, Z.; Weng, L.; Jia, X. *Org. Lett.* **2012**, 14, 42.
- [62] Shu, X.; Chen, W.; Hou, D.; Meng, Q.; Zheng, R.; Li, C. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 4820.
- [63] Wang, X.; Han, K.; Li, J.; Jia, X.; Li, C. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 3998.
- [64] Söntjens, S. H. M.; Sijbesma, R. P.; van Genderen, M. H. P.; Meijer, E. W. *Macromolecules* **2001**, 34, 3815.
- [65] Xu, H.; Rudkevich, D. M. *Chem. Eur. J.* **2010**, 10, 5432.

(Lu, Y.)