PROGRESS IN CHEMISTRY 化学进展

DOI:10.7536/PC190708

基于偶氮功能基的光控超分子组装*

刘耀华　刘　育**

(南开大学化学系元素有机化学国家重点实验室　天津 300071)

摘　要　偶氮类化合物是一类具有合成简单,异构化速率和转化效率高,耐光漂白的反式-顺式(*E*/*Z*)光异构化化合物。由于其光异构特性及其可以与大环主体形成稳定包合物,偶氮类化合物在许多领域展现出巨大的应用潜力。在本篇综述中,我们介绍了近年来偶氮功能基修饰的单环糊精、偶氮苯桥联双环糊精、冠醚衍生物以及偶氮类芳香大环化合物等作为主体,或偶氮苯及其衍生物为客体通过主客体相互作用构筑的光刺激响应的超分子组装体系在拓扑形貌调控、药物传递、智能材料等方面的设计原理、组装机理、应用和发展趋势。同时,我们也讨论了此类超分子组装体发展所面临的机遇和挑战,并希望可以进一步促进智能超分子组装体系的发展。

关键词　偶氮类化合物　光刺激响应性　超分子自组装　主客体相互作用

中图分类号:O641.3;O644.1;O625.65　**文献标识码**:A　**文章编号**:1005-281X(2019)11-1528-12

Photo-Controlled Supramolecular Assemblies Based on Azo Group*

Yao-Hua Liu　*Yu Liu***

(State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract　Azo compounds are a class of *trans-cis*(*E*/*Z*) photoisomerization compounds which have advantages of simple synthesis, high isomerization rate and efficiency, and resistance to photobleaching. Due to their outstanding photoisomeric properties and ability to form stable inclusion complexes with macrocyclic hosts, azo compounds have shown great potential application in many fields. In this review, we show the design principles, assembly mechanism, application and development of the photo-controlled supramolecular assemblies in topologically morphological regulation, drug delivery, smart materials and so on, which are constructed by host-guest interaction using azo modified cyclodextrin, bis-cyclodextrin bridged by azobenzene, crown ether derivatives, azo aromatic macrocyclic compounds as the hosts or azobenzene or azobenzene derivatives as guests. At the same time, we also discuss the opportunities and challenges of the development of such supramolecular assemblies, and hope to further promote the development of intelligent supramolecular assemblies.

Key words　azo-compounds; photo-stimuli responsiveness; supramolecular self-assembly; host-guest interaction

Contents

1　Introduction

2　Photoresponsive supramolecular assembly based on azo compounds and macrocycle

2.1　Cyclodextrin-mediated supramolecular assemblies

2.2　Cucurbituril-mediated supramolecular assemblies

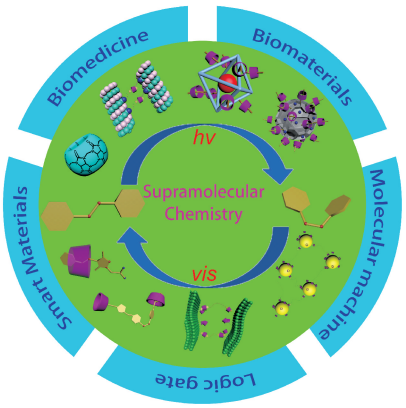
收稿:2019年7月10日,收修改稿:2019年8月8日,网络出版:2019年10月23日

* 国家自然科学基金项目(No. 21432004, 21772099, 21861132001)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21432004, 21772099, 21861132001).

** Corresponding author e-mail: yuliu@nankai.edu.cn

2.3 Supramolecular assemblies mediated by other macrocycles
3 Photo-controlled supramolecular assemblies based on macrocycles with azo compounds
3.1 Supramolecular assemblies of azo-modified cyclodextrins
3.2 Supramolecular assemblies of crown ethers with azo compounds
3.3 Supramolecular assemblies of other macrocycles with azo compounds
4 Conclusion and outlook



1 引言

近年来,通过大环主体化合物(例如,环糊精、冠醚、杯芳烃、葫芦脲等)的主客体相互作用构筑的有序功能性超分子组装体系在材料科学和生物医药等领域展现了巨大的应用潜力[1~11]。精确地控制各个构筑基元有序地组装,实现特定功能是超分子化学的发展趋势。许多努力贡献于构筑刺激响应性的超分子组装体系,因为其能够适应微环境的变化(温度、酸碱度 pH 值、磁场、酶、光和氧化还原等)而做出相应的动态响应,从而为模拟自然和生理过程提供了一种简单高效的方法[12~15]。该方法已经广泛应用于构筑智能材料,纳米疗法和仿生材料等[16~21]。其中,光最为吸引研究人员注意并拥有诸多优点[22~24]:(1)非侵入性;(2)良好的生物相容性;(3)方便可控,时间、波长、强度和空间可控,易于编程;(4)高时空分辨率[25~28]。

为了构筑光响应性的超分子组装体系,引入光敏基元是必要的手段。由于偶氮类化合物特殊的光异构特性,其在许多领域展现出巨大的应用前景。已知偶氮类化合物合成简单,可大量制备,是品种最多、应用最广的一类合成染料。其存在顺式(*Z*-)和反式(*E*-)两种构型,通常情况下反式构型比顺式更稳定,并且这两种构型可在光照或加热的条件下相互转换,且有良好的转换效率和重复性。不同构型的偶氮类化合物在紫外吸收、空间结构和偶极矩等物理和化学性质上有显著差异。因此,研究人员利用偶氮类化合物构筑了众多光响应材料,在分子机器、分子开关、信息存储、聚合物、金属有机材料等领域吸引了研究人员极大的兴趣[29~33]。另一方面,偶氮类化合物可以通过主客体作用与多种大环主体(环糊精 CD、葫芦脲 CB[*n*]、柱芳烃 P[*n*]等)形成超分子组装体系[34~36]。因而,基于偶氮功能基的光控超分子组装体系的研究在近年来得到了快速发展[37~39]。

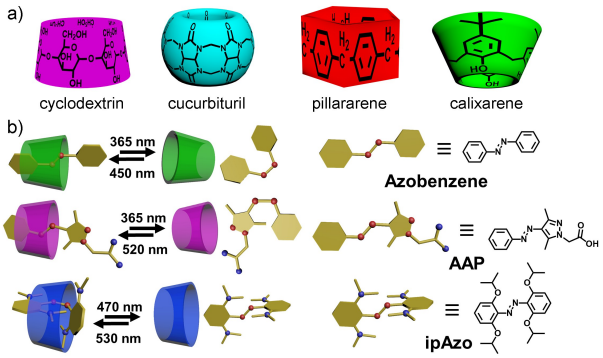


图 1 a)几种常见大环主体和 b)偶氮类化合物及其与环糊精的组装体[40~42]

Fig.1 a) Several typical macrocyclic hosts and b) azo compounds and their supramolecular assemblies with cyclodextrins[40~42]. Reproduced with permission. Copyright 2019, Wiley-VCH.

大体上,我们将分为两部分介绍基于偶氮功能基的光控超分子组装体系的最新研究成果,一部分为偶氮类功能基修饰的客体分子与大环主体(如环糊精、葫芦脲等)构筑的组装体,另一部分为由偶氮类化合物修饰或构筑的大环主体(如偶氮功能基修饰的环糊精、冠醚等)与其他客体构筑的组装体。我们将重点介绍这些组装体系的设计和构筑,分子组装模式,及其在各领域的潜在应用。虽然更多令人兴奋的研究仍在进行当中,但是在本文中展示的实例可以有力地表明,基于偶氮功能基的光控超分子组装体系有着强有力的生命力和巨大的应用价值。我们相信,随着超分子化学和其他相关学科的进一步发展和完善,许多新型的能够精确调控和具有多功能的光控超分子组装体系将会在各个领域发挥重要作用。

2 基于偶氮类化合物和大环分子的光响应超分子组装体系

偶氮类化合物及其水溶性衍生物的分子结构相对较小,尺寸上较适合大环主体化合物空腔,并且在光异构化前后的结构对大环化合物空腔的结合能力不同,因此其被认为是构筑光响应性超分子组装体系中理想的基元。基于偶氮类化合物这一独特的性质,众多研究人员在偶氮类化合物上修饰各种功能基与大环主体化合物构筑超分子组装体系,实现了光控组装与解组装,进一步实现了光调控的各种复杂功能。

2.1 环糊精介导的超分子组装体系

1987 年,Bortolus 和 Monti 首次报道了偶氮苯和环糊精包合物的不同光化学行为[34]。此后,关于偶氮类化合物与三种环糊精(α-、β-和 γ-)之间键合行为的研究不断发展。特别地,在水溶液中,反式偶氮苯与 α-环糊精络合的稳定常数大约为 2000 M^{-1},而在光照之后,顺式偶氮苯与 α-环糊精络合的稳定常数下降至 35 M^{-1}[40]。此外,如图 1b 所示,作为对目前常见基于偶氮苯的超分子组装体系的补充,Ravoo 等发现了羧酸化的芳基偶氮吡唑(AAP)在光照前后对 β-环糊精键合的高度选择性[41];Wu 等报道了一种绿光响应的偶氮苯衍生物,相比于其反式异构体,该偶氮苯衍生物的顺式结构可以与 γ-环糊精形成稳定的包合物[42]。这些工作极大地促进了研究人员利用这些偶氮类化合物的键合行为来构筑功能性光控超分子组装体系。

刘育等最近报道了一种基于微管蛋白和紫杉醇修饰的环糊精的光响应超分子组装体系,其可以通过光照来调控形貌变化和细胞毒性[43](如图 2 所示)。他们首先合成了紫杉醇修饰的 β-环糊精和羧酸化芳基偶氮吡唑(AAP)修饰的 β-环糊精,利用紫杉醇与微管蛋白的特异性相互作用,以及在光照条件下 AAP 分子与 β-环糊精可逆的键合能力,来调控细胞中微管蛋白的聚集状态,从而影响细胞活性。透射电镜实验可以发现,当微观蛋白与不同的含有紫杉醇化合物共孵育时,可以观察到不同的形态。他们还利用荧光染色法在细胞水平上研究了络合诱导的管间聚集。聚集后的微管蛋白广泛分布在细胞中,可引起明显的细胞形态学改变和细胞死亡。该工作为可逆控制微管间聚集行为提供了一种简便易行的方法,促进研究人员对自发和动态蛋白质纳米组装的分子水平的理解,有望为治疗蛋白质聚集不当等相关疾病带来新的前景。

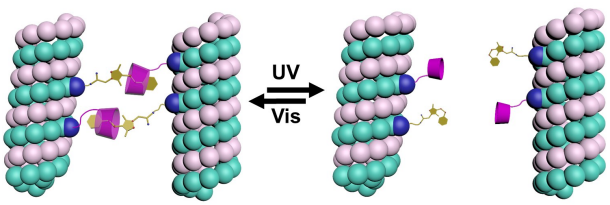


图 2 光控微管蛋白超分子组装体系[43]

Fig. 2 Photocontrolled supramolecular assemblies of microtubules[43]. Reproduced with permission. Copyright 2019, Wiley-VCH.

此前,刘育等曾利用偶氮苯修饰的苯丙二酸二肽和 α-环糊精构筑了光照和化学双调控的超分子组装体系[44]。该超分子组装体利用偶氮苯衍生物的光异构化特性,α-环糊精与偶氮苯的反式和顺式构象异构体的明显键合能力的差别,以及超分子相互作用的非共价性质,实现了可逆地形貌调控。该超分子组装体在光照下,组装体的形态可以在纳米螺旋线和纳米方块之间转化,并且还可以通过改变溶剂的极性在纳米螺旋线和纳米纤维之间转化,这两种形态转换都是可逆的,并且有良好的重复性,最有趣地是,其伴随着受控的手性增加或衰减。这一工作为利用超分子化学方法设计和构筑可控功能材料提供了新的思路。

此外,刘育等构筑了多种基于偶氮类化合物和环糊精的智能材料[45~48]。他们合成了偶氮苯桥联双二茂铁的轴分子,其可以与 α-环糊精构筑准[2]轮烷[46]。与报道的关于作为 α-环糊精的终止基团的二茂铁的结论明显不同,在紫外线照射下偶氮苯部分从反式异构化为顺式的情况下,准[2]轮烷的二茂铁端基并不能阻止 α-环糊精的脱去。然而,两个二茂铁基团被 CB[7]包封后,尽管偶氮苯异构化和加热刺激,所得的准[4]轮烷仍非常稳定。因此,可以把稳定的准[4]轮烷视为[2]轮烷,其中阻止基团(stoppers)不是共价键合的大体积的二茂铁基团,而是 CB[7]通过非共价相互作用与二茂铁基团形成包合物。这项新的研究发现将为各种轮烷的设计提供便利,这些轮烷可能用于分子车和分子轴承等的设计和制备。利用卟啉与全甲基化环糊精和偶氮苯与 α-环糊精有强的键合能力的优势,他们通过正交和分层自组装构建了光学转换系统[47],其在光照条件下高度可逆地在不同尺寸的球形纳米结构形态间转化。通过光谱实验研究,光控交联剂的引入可以极大地影响组装体的形态学大小。他们期待这种光响应超分子组装体系以可逆操作的方式使该组装

体系成为用于构筑生物医药和其他智能功能材料的替代品。另外刘育等利用偶氮苯修饰的紫精化合物与萘修饰的 α-环糊精和 CB[8]构筑了一种线型超分子组装体[48]。有趣的是,这种超分子纳米组装体可以通过多种外部刺激(包括温度、光照和氧化还原等)以受控方式进行有效调节。该工作将多刺激反应功能单元纳入超分子组装体,为制备出具有新功能、良好的重复性和易操作性的分子材料奠定了一定的基础。

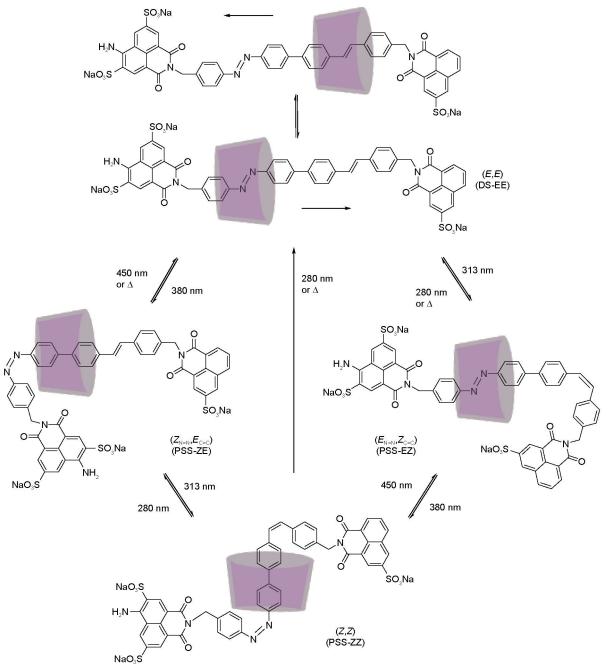


图 3 基于光控[2]轮烷的半加法器[50]

Fig.3 A half adder based on a photocontrolled [2] rotaxane[50]

华东理工大学田禾等在利用偶氮苯和环糊精构筑光刺激响应的轮烷体系方面做出了许多优秀的工作[17,25,26,49]。如图 3 所示,Tian 等以偶氮苯偶联二苯乙烯为轴分子、两种萘酰亚胺为阻止基团、α-环糊精为轮构筑了[2]轮烷[50]。该轮烷的轴分子含有两个与 α-环糊精作用的光转换结合位点(偶氮苯和二苯乙烯),并且端基具有荧光。通过不同波长的光照,两个光敏元件可以独立开关。因此,该[2]轮烷可以模拟半加法器的功能,通过检测超分子组装体系的紫外-可见吸光度和端基荧光的变化来进行简单的算术加法。这是首例报道的光化学驱动(输入和输出都是光化学)多态[2]轮烷,其可以模仿具有清楚的"和(AND)"和"异或(XOR)"逻辑门的半加法器。在接受光输入信号一段时间后,就会产生两个光输出信号中一个。此外,通过光照或加热后,此半加法器就可以实现重复使用。最重要的是,通过对输入输出信号的合理选择,就可以实现涉及多个逻辑表达的多态[2]轮烷运算。该工作为设计更复杂、处理能力更强大的分子逻辑电路指明了方向,为未来可能会出现的替代大规模集成电路的强大"分子处理器"奠定了基础。

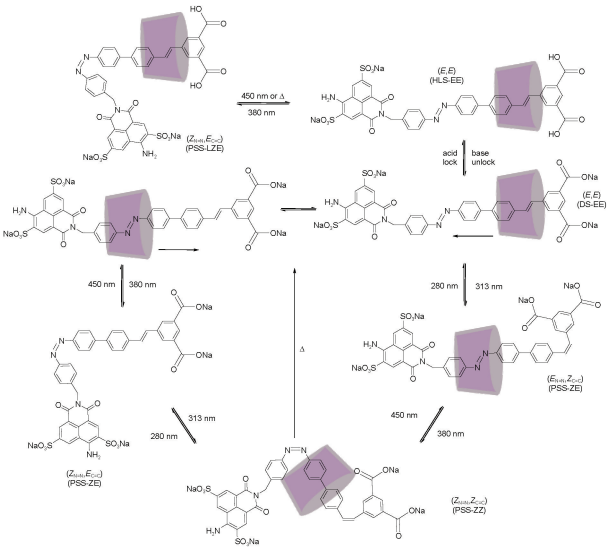


图 4 基于光控[2]轮烷的双抑制(INHIBIT)逻辑门[51]

Fig. 4 A double INHIBIT logic gate based on a photocontrolled [2] rotaxane[51]

响应外部输入以生成伴随分子构型变化的输出信号的分子逻辑系统更具吸引力。因此,如图 4 所示,他们在之前的研究基础上,报道了一种基于[2]轮烷构型和荧光变化的双抑制(INHIBIT)逻辑门[51]。利用 380 nm、313 nm 光照和质子的不同输入组合可以导致[2]轮烷不同的结构状态并引起荧光变化,从而通过此[2]轮烷实现了可锁定的抑制逻辑门以及复杂的双重抑制逻辑门。由于[2]轮烷在酸性条件下以锁定状态存在,因此可被视为可锁定的抑制逻辑门。加入碱可以解锁分子,此[2]轮烷作为正常的抑制逻辑门。由于光致异构化过程的可逆性,轴分子上的 α-环糊精的光诱导穿梭运动是可重复的并伴有可逆的荧光输出信号,因此,此[2]轮烷作为可锁定的抑制门或双重抑制门可以重复操作运行。其中重要的是,此逻辑电路的输出 0 和 1 状态代表几种不同的超分子组装体的结构状态。这是首例报道的"可锁定"逻辑门,也是具有光信号和光刺激响应的多结构[2]轮烷的双抑制逻辑门。除此之外,Tian 等利用光异构化偶氮苯,以 α-环糊精为轮,并通过一个或两个萘酰亚胺分子封端,设计和构筑了一系列巧妙的光驱动轮烷体系[52~63],在光驱

动的分子机器、分子逻辑门、光调控室温磷光等方面做出了杰出的工作。

日本大阪大学的 Harada 等利用环糊精与偶氮类分子设计和制备了许多功能高分子材料[64,65]，成功构筑了包括宏观自组装、自修复材料和致动器等功能材料[66~71]。黄飞鹤等报道了一种基于 α-环糊精和偶氮类化合物的具有可逆光电导特性的新型离子导电超分子水凝胶。通过偶氮苯单元的光诱导顺式-反式异构化，可以非常容易地调节主客体之间的键合常数或与离子液体的阴离子基团的相互作用方式[72]。

2.2 葫芦脲介导的超分子组装体系

葫芦脲是新一代大环主体化合物，是一类由亚甲基桥联的甘脲形成的大环分子，根据甘脲分子的个数，常见的葫芦脲分子有 CB[5]~CB[8]。由于葫芦脲端口有大量羰基存在，展现出明显的负电势，因此葫芦脲易与正电性客体分子形成稳定的包合物，并且这种键合也可提高葫芦脲的水溶解度。另一方面，葫芦脲分子的空腔大小也影响其键合性质，其中葫芦[8]脲可以同时包结两个相同或不同的客体分子。虽然葫芦脲研究的时间相对较短，但是葫芦脲构筑的光刺激响应的超分子组装体系依然受到人们的广泛关注。

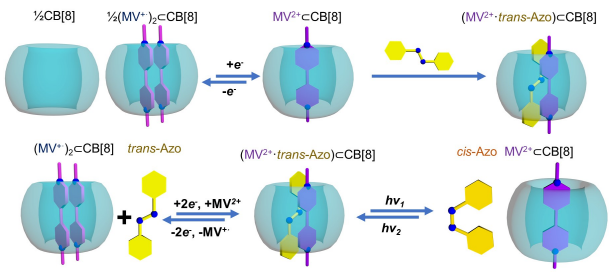


图 5 偶氮苯、甲基紫精和葫芦[8]脲的光响应性三元超分子组装体系[73]

Fig. 5 Photoresponsive heteroternary supramolecular assemblies based on azobenzene, methylviologen and CB[8][73]

英国剑桥大学的 Scherman 等首次报道了基于偶氮苯衍生物、甲基紫精和葫芦[8]脲的光响应性三元超分子组装体系[73]（如图 5 所示）。由于顺式偶氮苯结构和尺寸与反式有较大差异，因此葫芦[8]脲在包结甲基紫精之后形成的 1:1包合物对光照前后的偶氮苯单元有选择性键合，他们通过微量热滴定证实了这一结论。此外，偶氮苯-紫精-CB[8]三元包合物在被还原得到两个电子后，紫精正自由基与葫芦[8]脲形成 2：1 包合物。从而证实了“闭合”的 1:1:1三元包合物、“闭合”的 2:1二元包合物、“开放”的离解等三种状态，而这可能应用于逻辑功能。他们还通过设计图案化基底，放大正交刺激以调整基底表面性质以实现可视化。总之，该三元组装体系为今后化学和生物研究提供了一个新颖的更复杂的平台。此后，Scherman 等在此研究基础上，开展了一系列的研究工作[74~79]。他们报道了一种葫芦[8]脲光控介导的含有偶氮苯单体的超分子聚合物[74]，这些主客体包合物可以在高度热稳定的光稳态之间可逆地转换，并且通过葫芦[8]脲的包结对偶氮苯实现了显著的稳定化，首次实现了光控超分子聚合物的固态和溶液两相表征。这一水溶液中基于偶氮苯和葫芦脲的光控超分子组装体促进了生物学和材料科学中智能分子系统，以及信息存储技术和分子机械的设计和构建。他们利用偶氮苯修饰的二氧化硅粒子和作为超分子链接剂的葫芦[8]脲制备了一种光响应性的混合莓类胶体[75]。这种简便的超分子方法为在温和条件下制备具有复杂结构的混合莓类胶体提供了平台，在催化和药物传递等体系中有潜在应用价值。同样地，清华大学张希等也采用这种葫芦[8]脲和偶氮苯构筑了光刺激响应性超分子聚合物[80,81]。

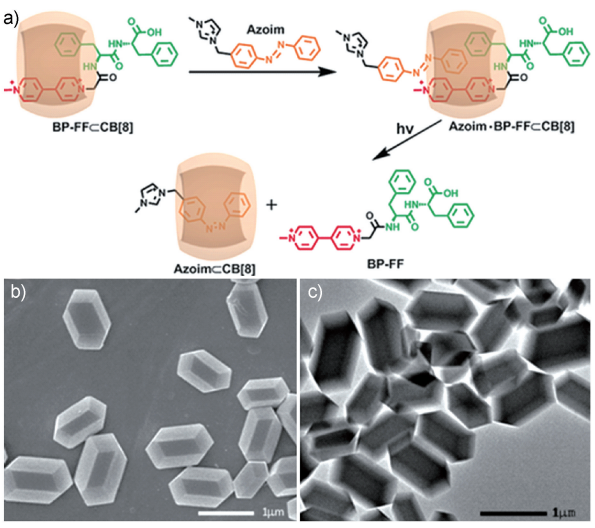


图 6 基于偶氮苯和二肽的可调谐纳米超分子聚集体[82]

Fig. 6 Tunable nanosupramolecular aggregates based on azobenzene and dipeptide[82]. Reproduced with permission. Copyright 2016, Wiley-VCH.

具有刺激响应性拓扑特征的纳米分子组装体在基础研究和材料制造中具有重要作用。如图 6 所示，刘育等利用紫精修饰的苯丙氨酸二肽与偶氮苯

分子构筑了大环主体调节和光刺激响应性的超分子聚集体[82]。由于紫精与葫芦[7]脲、葫芦[8]脲、柱[5]芳烃和磺化冠醚等四种不同大环主体均有较强的键合能力,他们成功地构筑大环介导的紫精修饰苯丙氨酸二肽的拓扑聚集体:纳米纤维、纳米棒、纳米八面体结构、螺旋纳米线和矩形纳米片,并且,对于这些形态学的变化,作者未采用任何繁琐的化学改性的方法。值得注意的是,紫精修饰的苯丙氨酸二肽可以与反式偶氮苯、葫芦[8]脲形成稳定的三元包合物,呈现菱形十二面体的纳米结构。作者利用生物活性分子与超分子大环主体化合物的非共价键合构筑了多种纳米超分子聚集体,进一步强调了超分子协同性在仿生和多刺激响应杂交分子组装的设计和工程中的独特优势。此类超分子聚集体可以为研究人员提供轻松的模块化策略,用于创建具有新功能的更先进的生物相容性材料。

人造分子机器起源于分子间自组装,作为响应外部刺激的机器式运动,在电子设备微型化的研究中引起了人们的关注。刘育等利用偶氮苯修饰紫精分子与葫芦[8]脲设计和构筑了光刺激响应性的分子锁,并实现了光控 DNA 凝聚和释放[83]。他们通过核磁等实验表征发现,当偶氮苯为反式结构时,客体两端的偶氮苯基团与紫精基团和葫芦[8]脲形成稳定的包合物,呈现锁的形状,即“关锁”的状态。当将此超分子组装体系暴露于紫外光照后,偶氮苯异构为顺式结构,并且紫精基团从葫芦脲空腔中脱出,呈现“开锁”的状态,可以凝聚 DNA,实现了光控分子锁的开关和 DNA 的凝聚和释放。基于葫芦[8]脲和偶氮苯的光刺激响应性超分子组装体系不仅赋予这些超分子组装体系迷人的光化学活性,还提供了一种新的操作原理,可以模拟生物系统中的协同和多点结合模式。

2.3 其他大环分子介导的超分子组装体系

得益于近年来超分子化学的快速发展,偶氮类化合物不仅与环糊精或葫芦脲有良好的键合作用,其还可以与其他大环主体化合物形成稳定的包合物,因此,研究人员构筑了多种多样并且具有一定功能的光控超分子组装体系。

如图 7 所示,浙江大学黄飞鹤等首次报道了基于柱芳烃和偶氮苯的光刺激响应性超分子组装体[84]。柱[6]芳烃可以与反式偶氮苯类季铵盐形成稳定的包合物,键合常数大约为 2200 M^{-1},并通过晶体结构确认了其键合模式,但其对顺式偶氮苯并无键合作用。因此,这种新的高效柱[6]芳烃的主客体识别可以通过紫外-可见光照来调节。值得注意的是,不同于以往环糊精/偶氮苯体系,柱芳烃/偶氮苯超分子组装体系可以在有机溶剂中构筑,这是对构筑光刺激响应性超分子组装体的良好补充,这项工作在未来构筑更复杂的光响应超分子体系中具有广泛的应用。随后,他们研究了基于水溶性柱[6]芳烃和含偶氮苯的两亲性客体在水中的分子识别基序,及其在水中的光响应性自组装[85]。接着,他们又报道了一种新的热响应水溶性柱[7]芳烃和偶氮苯衍生物之间的分子识别基序[86]。他们利用这种识别基序在水中构建了光和热的双刺激响应性超两亲性聚准轮烷,这是首次报道的基于柱芳烃的超两亲性聚准轮烷。由于柱[7]芳烃的热响应性和偶氮苯单元的光响应性,通过调节溶液温度或紫外-可见光照射,实现了基于聚合物主链自组装的固体纳米球与基于超两亲性聚准轮烷自组装的囊泡之间的可逆转换。因此,该囊泡可以进一步用于控制水溶性染料钙黄绿素分子的释放。这项研究为聚合物科学与柱芳烃超分子化学的结合构建智能型功能超分子材料提供了新的途径。此外,Ogoshi 等也曾报道一种在水溶液中利用新的热响应性大环主体柱[6]芳烃和偶氮苯客体之间的光刺激响应超分子组装体系,并证明了其最低临界溶液温度(LCST)的光可逆转换[87]。这是首次使用简单的超分子主客体体系的光可逆 LCST。随着紫外线照射,客体偶氮苯的构象从反式转变为顺式,并且由于顺式偶氮苯和柱[6]芳烃并无键合作用,组装体解聚,可见光照射使得偶氮苯客体重新进入柱[6]芳烃空腔。这种可光控制的超分子体系组装与解组装导致 LCST 行为的光可逆切换。该研究中基于光响应的主客体体系表现出优异的热响应性质,因此可用于药物递送。

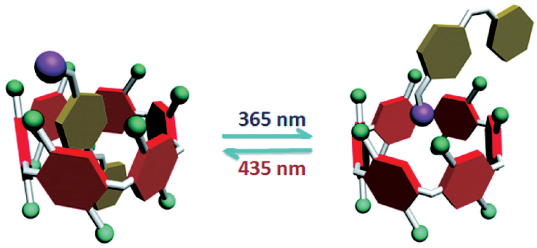


图 7 基于柱[6]芳烃和偶氮类化合物的超分子组装体系[84]

Fig.7 Photoresponsive supramolecular assembly based on pillar[6]arene and azo compounds[84]. Reproduced with permission. Copyright 2012, American Chemical Society.

虽然近年来基于柱芳烃和偶氮苯衍生物构筑的

刺激响应体系的报道日益增多,关于柱[5]芳烃与偶氮苯衍生物的主客体络合行为和超分子组装体系的报道却依然比较少。刘育等构筑了一种基于羧酸盐型柱[5]芳烃与偶氮苯衍生物的光和热双重刺激响应型超分子组装体系[88]。该超分子纳米粒子的尺寸可以实现光照可逆调控。该体系有如下优势:(1)柱[5]芳烃合成简单;(2)羧酸盐型柱[5]芳烃对顺式和反式的偶氮苯衍生物均有键合作用,因此不同于环糊精-偶氮苯体系,其在光照后并未解组装而是发生组装行为的变化,这为构筑具有高级功能的刺激响应型的智能超分子组装体系提供了可能;(3)可以实现溶液透明度的变化。这项研究为进一步构筑智能型超分子自组装体系提供了方法和途径。

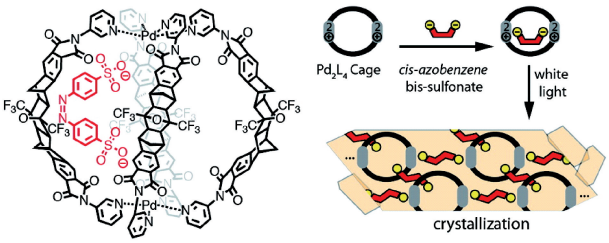


图 8 主客体包合物的光激发结晶[90]

Fig.8 Light-triggered crystallization of a molecular host-guest complex[90]. Reproduced with permission. Copyright 2010, American Chemical Society.

2010 年,Shionoya 等基于之前报道的由四个刚性弯曲的双单核苷酸吡啶配体和两个 Pd(Ⅱ)或 Pt(Ⅱ)离子组成的新型分子笼[89],发现该分子笼主体可以与顺式-4,4′-偶氮苯双磺酸盐客体形成 1∶1稳定包合物(如图 8 所示)[90]。在光照之后,偶氮苯异构为反式结构,并从分子笼中脱出。他们通过利用可溶的 PEG 衍生化的分子笼,证实了光刺激响应型的分子笼对客体的包结与释放。此外,当顺式客体与溶解度差的分子笼在光照时立即结晶。X 射线结构分析证实,客体离开了主体的空腔,在外部与 Pd(Ⅱ)中心结合,将分子笼连接成聚合物材料。从可溶性主体-客体包合物到不溶性材料的光诱导相变的这一原理提供了开发智能纳米结构和在超分子网络表面上空间可控的光刻沉积的新策略。同时,Rebek 等利用他们经典的胶囊主体,通过光照改变偶氮苯客体分子的结构从而改变胶囊主体对偶氮苯键合作用的差异实现了两个客体的光控可逆交换[91,92]。相比于反式二苯乙烯分子,该胶囊结构对反式偶氮苯分子有着更强的键合能力,因此当同时存在两种客体分子时,反式偶氮苯会进入胶囊结构中形成包合物。在紫外光照下,偶氮苯分子异构并从胶囊中脱出,而反式二苯乙烯分子进入胶囊空腔中;进一步光照后,偶氮苯分子将取代二苯乙烯分子进入胶囊空腔中,从而实现了光刺激响应的两种客体分子在胶囊主体中的可逆交替进出,并伴随荧光的产生和猝灭。基于此项工作,研究人员可以在未来构筑布尔逻辑门等光学可寻址设备。

此外,还可以利用偶氮苯分子来构筑光驱动的分子机器[93~95],这种由光致分子异构驱动的分子机器仅由光照提供动力来源,无副产物和杂质产生,符合绿色化学的要求。

3 基于偶氮大环分子的光控超分子组装体系

由于偶氮类分子的易于合成,因此常用的另一种构筑光刺激响应型超分子组装体的方法就是在常见大环主体上修饰偶氮类分子或者直接利用偶氮苯作为骨架合成主体分子,从而与其他客体分子构筑光控超分子组装体系。

3.1 偶氮修饰或桥联环糊精的超分子组装体系

刘育等合成了多种偶氮苯桥联环糊精主体分子[96~98],并利用偶氮苯的光异构化和环糊精空腔的键合能力构筑了多种超分子组装体系。如图 9a 所示,他们利用偶氮苯的光异构性质和全甲基化环糊精与卟啉的强键合能力,构筑了一种光响应的可逆形貌转换的超分子组装体系[97]。两亲性卟啉分子自身通过亲疏水相互作用和 π-π 相互作用自组装成囊泡结构,反式偶氮苯桥联的全甲基化 β-环糊精与其共组装形成纳米管,在光照之后,顺式主体分子与其共组装形成纳米粒子。并且,这种纳米管与纳米粒子之间的形貌转换在光调控下是可逆、可往复多次的。该工作为构筑具有不同形貌的有序超分子组装体提供了一种简单方便的方法。

在此工作之上,他们合成了偶氮苯桥联的天然 β-环糊精和金刚烷修饰的苯丙氨酸二肽,同样构筑了光控形貌转换的超分子组装体[98]。如图 9b 所示,金刚烷修饰的苯丙氨酸二肽分子在水溶液中自组装成一维的纳米纤维;利用环糊精与金刚烷分子的强键合作用,在加入偶氮苯桥联的环糊精后,组装成二维的纳米片;进一步光照后,顺式的主体分子与客体组装成为一维的纳米管。二维纳米片状组装体负载的尼罗红具有更强的荧光,表现出荧光增强能力。令人满意的是,上述两种不同维度不同形貌的

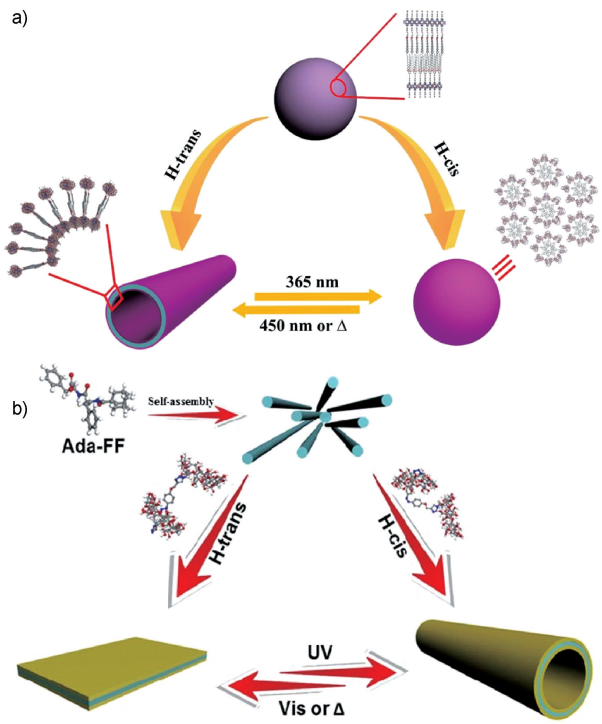


图 9 a)纳米管和纳米粒子的光控可逆转换[97];b)可调谐的超分子组装和 1D 和 2D 纳米结构的光控转换[98]

Fig.9 a) Photocontrolled reversible conversion of nanotube and nanoparticle[97]. Reproduced with permission. Copyright 2015, Wiley-VCH. b) Tunable supramolecular assembly and photoswitchable conversion of 1D and 2D nanostructures[98]. Reproduced with permission. Copyright 2017, Wiley-VCH.

超分子组装体系在光照下是可逆往复的。这项工作为构筑不同维度的超分子组装体系提供了一种新策略,促进了对分子组装过程的理解和超分子材料的应用。

此外还有多种基于偶氮苯单修饰环糊精构筑的超分子组装体系。最近,Harada 等利用机械互锁结构构筑了光响应的人工分子肌肉[99,100]。他们将偶氮苯修饰的环糊精衍生物与四臂聚乙二醇通过酰胺缩合制备了分子致动器([c2]AzoCD$_2$)[99]。他们研究发现[c2]AzoCD$_2$ 水凝胶的屈曲行为具有与光方向相反的运动依赖性。值得注意的是,将水凝胶缓慢冻干后即得[c2]AzoCD$_2$ 干凝胶,研究其光响应性质后发现,不同于其他分子致动器在干凝胶状态下无光响应性或响应时间非常长,其光响应时间仅为 1 s,大约比其水凝胶状态快10 800倍。他们推测,[c2]AzoCD$_2$ 的光响应弯曲机制可能是由于光照后偶氮苯单元从环糊精空腔中脱出,导致机械互锁链端端距离的减小。这一工作为设计更复杂具有高级功能的刺激响应性分子致动器奠定了研究基础,这些分子致动器可用于支架和药物递送载体,以在医学应用中选择性地释放药物。并且聚合物致动器可以有效地栓塞邻近癌细胞和恶性肌瘤的血管。此外,Harada 等合成了末端含有偶氮苯的 PEG 修饰的β-环糊精[101],他们可以通过光和热刺激来调控该分子在水溶液中的构象。Tian 等合成了多种偶氮苯修饰的环糊精分子[102~107],构筑了光刺激响应型的(准)轮烷等体系。

3.2 偶氮冠醚的超分子组装体系

冠醚作为第一代大环主体分子,迄今为止已有五十多年的历史,而利用冠醚构筑的刺激响应型超分子组装体系取得了飞速的发展,其中仅基于偶氮苯合成的冠醚分子就已超过 300 多种,这些光刺激响应的冠醚体系被研究人员用于分子识别、形貌调控、催化和构筑聚合物材料等[37~39,108,109]。

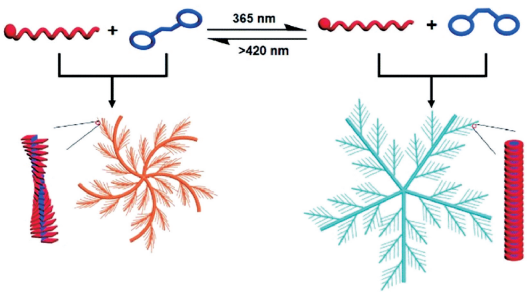


图 10 雪花状超分子组装体的光控形貌转换和手性转移[110]

Fig.10 Photocontrolled morphological conversion and chiral transfer of a snowflake-like supramolecular assembly[110]. Reproduced with permission. Copyright 2019, The Royal Society of Chemistry.

如图 10 所示,刘育等近来报道了一种基于偶氮苯桥联的冠醚的超分子组装体[110]。通过反式偶氮苯桥联的二苯并 24-冠-8 主体和胆固醇衍生物客体之间的主客体相互作用,构筑了顺时针螺旋的雪花状超分子组装体。在紫外光照射下,可以异构为顺式的组装体,呈现非螺旋的雪花状形貌,同时伴随着偶氮苯圆二色信号的消失。有趣的是,在经过可见光照射后,该超分子组装体又变回顺时针螺旋的雪花状,并且具有良好的可逆性和往复性。此项工作促进了光控形态转换和手性传递的超分子组件在材料、光驱动手性开关和信息存储中的应用。

Mandolini 等合成了双钯离子和双偶氮苯并冠醚的络合物[111]作为催化剂(如图 11 所示),通过光照调节催化剂中偶氮苯单元的顺反异构,实现了偶

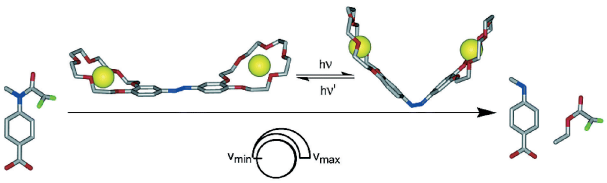


图 11 基于偶氮苯桥联冠醚的光可调超分子催化剂[111]

Fig. 11 Phototunable supramolecular catalyst based on crown ether bridged by azobenzene[111]. Reproduced with permission. Copyright 2003, American Chemical Society

氮双冠醚的双钡络合物在苯胺衍生物反应的催化效率的可逆光控调节。当催化剂中偶氮苯为顺式时，此时催化剂呈现凹形，催化剂-底物络合物的几何形状更为有利。通过适当调节激发波长或光照时间，可以实现在“高”和“低”水平之间的任何中间值的催化活性的连续光调节。光稳态的完全和相对快速的转换性使得催化剂的活性在同一运行过程中可以反复被调谐至“高”或“低”。

此外，Tamaoki 等合成了具有对映体的双环偶氮苯二聚体，其外消旋化速率可以通过偶氮苯单元的 *E*-*Z* 光异构化可逆地控制[112]。在交替暴露于 *r*-和 *l*-圆偏振光（CPL）后，他们能够分别重复进行（*S*-）和（*R*-）对映体的部分富集。这种新颖的双环偶氮苯二聚体的对映分化的光致异构化可以应用于一种可重写的记录介质。有趣的是，黄飞鹤等合成了一种偶氮苯桥联的穴醚。他们发现可以通过光照或加热实现该穴状配体对阳离子客体的光控开-关结合能力，对构筑更复杂的光响应超分子体系具有潜在的应用价值[113]。

3.3 其他偶氮大环的超分子组装体系

除了环糊精和冠醚之外，研究人员还将偶氮类结构引入到杯芳烃、杯间苯二酚芳烃、杯吡咯、卟啉等大环主体化合物中，并构筑了多种光控超分子组装体[37~39]。例如，Ichimura 等合成了有偶氮苯功能基修饰的杯[4]间苯二酚芳烃[114]，并将其修饰到基底材料上，当将直径为几毫米的液滴置于改性的基材表面上并给予其光照时，由于表面偶氮苯的光异构化，不对称光照射引起表面自由能的渐变，导致液滴的定向运动。通过改变光强度梯度的方向和陡度，可以调节运动的方向和速度。表面改性玻璃管中的流体物质的光驱动运动表明该项工作可能适用于微尺度化学处理系统。

此外，还有许多有趣的超分子组装体直接利用偶氮功能基作为骨架分子构筑的新型大环主体，从而实现了对客体分子的光刺激响应识别。Scherman

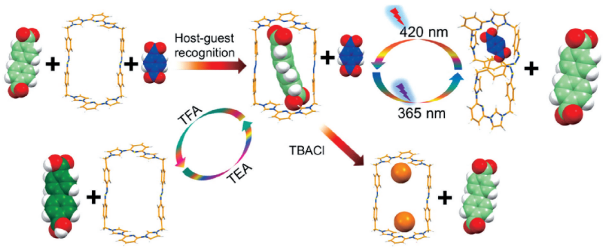


图 12 一种基于偶氮苯的芳基二价阴离子包封双刺激响应受体[116]

Fig. 12 A dual-responsive receptor for aryl dianion encapsulation based on azobenzene[116]. Reproduced with permission. Copyright 2019, American Chemical Society.

等合成了基于偶氮功能基的光致异构化的柔性芳香大环[115]。他们合成了邻二甲苯桥联的双咪唑-偶氮苯芳香大环，与其他含偶氮苯的大环化合物的刚性结构相比，此大环的偶氮功能基特性基本不受影响，并且其柔性结构并没有对客体识别产生不利影响。通过光照可以可逆调控此分子箱的结构，改变其空腔大小，从而实现对客体分子的捕获与释放。随后，Sessler 等报告了一个类似的偶氮苯芳香大环[116]（如图 12 所示），其腔体形状可以通过光照射来可逆控制。在没有紫外光的情况下，该阳离子大环可以在 DMSO 中有效识别芳基阴离子，暴露于紫外线会导致客体的释放。此外，对客体分子捕获与释放的控制也可以通过化学方法完成。这项工作为更精细的光响应超分子体系的设计和构筑奠定了基础。

4 总结与展望

综上所述，无论是含有偶氮苯的大环主体或是偶氮苯衍生物的客体构筑的光刺激响应型超分子组装体系，光转换效率是精准调控的关键。本文选择了偶氮功能基修饰的单环糊精，偶氮苯桥联双环糊精，冠醚衍生物以及偶氮类芳香大环化合物，或偶氮苯及其衍生物等代表性化合物，及其构筑的光控超分子组装体在拓扑形貌调控、逻辑门、分子识别、生物医药和智能材料等方面的应用。

虽然基于偶氮类化合物的超分子化学及其应用都尚处于发展阶段，仍具挑战性，但其未来发展将是持续蓬勃的。到目前为止，一方面，研究人员利用较完善的主客体相互作用（例如环糊精-偶氮苯）和偶氮类化合物的光化学性质已取得了许多成果；另一方面，研究人员在不断研究新的主客体相互作用，尤其是全新的主体分子，这可能在未来发挥重要作用。偶氮类化合物在通过主客体相互作用构筑的光刺激

响应性超分子组装体系中有着至关重要的作用,该类超分子组装体的深入研究将进一步推动光响应的生物材料、靶向给药、智能响应材料和分子机器等领域的发展。此外,构筑的这种具有动态相互作用的光控超分子组装体系在一些新的领域得到了研究人员的关注并取得了一定的进展和成果,例如光电材料、二维材料、复合材料、纳米机器和生物电子等,其为这些新兴领域注入充沛的活力,可以有效地促进其发展。总之,我们希望未来有更多基于偶氮功能基构筑的光控超分子组装体的研究和发现,这将进一步促进其在实际中的应用。

参 考 文 献

[1] Ariga K, Kunitake T. Supramolecular Chemistry: Fundamentals and Applications: Advanced Textbook. Heidelberg: Springer, 2006.

[2] 刘育(Liu Y), 尤长城(You C C), 张衡益(Zhang H Y). 超分子化学-合成受体的分子识别与组装(Supramolecular Chemistry-Molecular Recognition and Assembly of Synthetic Receptors). 天津: 南开大学出版社(Tianjin: Nankai University Press), 2001.

[3] Ma X, Zhao Y L. Chem. Rev., 2015, 115: 7794.

[4] 赵金(Zhao J), 刘育(Liu Y). 化学进展(Progress in Chemistry), 2015, 27(6): 687.

[5] Chen Y, Liu Y. Adv. Mater., 2015, 27: 5403.

[6] Chen Y, Huang F, Li Z T, Liu Y. Sci. China. Chem., 2018, 61: 979.

[7] Zhang T, Liu Y H, Hu B W, Zhang C H, Chen Y, Liu Y. Chin. Chem. Lett., 2019, 30, 949

[8] Zhang L, Zhang Y M, Liu G X, Liu Y. Chin. Chem. Lett., 2019, 30: 120.

[9] Li P Y, Chen Y, Liu Y. Chin. Chem. Lett., 2019, 30: 1190.

[10] Zhang Y M, Xu Q Y, Liu Y. Sci. Chi. Chem., 2019, 62: 549.

[11] Zhao Q, Chen Y, Liu Y. Chin. Chem. Lett., 2018, 29: 84.

[12] Mura S, Nicolas J, Couvreur P. Nat. Mater., 2013, 12: 991.

[13] Karimi M, Ghasemi A, Sahandi Zangabad P, Rahighi R, Moosavi Basri S M, Mirshekari H, Amiri M, Shafaei Pishabad Z, Aslani A, Bozorgomid M, Ghosh D, Beyzavi A, Vaseghi A, Aref A R, Haghani L, Bahrami S, Hamblin M R, Chem. Soc. Rev., 2016, 45: 1457.

[14] Houk K N, Leach A G, Kim S P, Zhang X. Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42: 4872.

[15] Zhang Y M, Liu Y H, Liu Y. Adv. Mater., 2019: 1806158.

[16] Stoddart J F. Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53: 11102.

[17] Tian H, Wang Q C. Chem. Soc. Rev., 2006, 35: 361.

[18] Kinbara K, Aida T. Chem. Rev., 2005, 105: 1377.

[19] Fahrenbach A C, Warren S C, Incorvati J T, Avestro A J, Barnes J C, Stoddart J F, Grzybowski B A. Adv. Mater., 2013, 25: 331.

[20] 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.

[21] Szymański W, Beierle J M, Kistemaker H A, Velema W A, Feringa B L. Chem. Rev., 2013, 113: 6114.

[22] Dürr H, Bouas-Laurent H. Photochromism: Molecules and Systems. New York, Elsevier: 2003.

[23] Mayer G, Heckel A. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45: 4900.

[24] Zhang J, Wang J, Tian H. Mater. Horiz., 2014, 1: 169.

[25] Qu D H, Wang Q C, Zhang Q W, Ma X, Tian H. Chem. Rev., 2015, 115: 7543.

[26] Yao X Y, Li T, Wang J, Ma X, Tian H. Adv. Optical. Mater., 2016, 4: 1322.

[27] Zhang J J, Zou Q, Tian H. Adv. Mater., 2013, 25: 378.

[28] Credi A. Chem. Soc. Rev., 2014, 43: 4003.

[29] Yu Y, Nakano M, Ikeda T. Nature, 2003, 425:145.

[30] Ikeda T, Tsutsumi O. Science, 1995, 268: 1873.

[31] Hugel T, Holland N B, Cattani A, Moroder L, Seitz M, Gaub H E. Science, 2002, 296: 1103.

[32] Natansohn A, Rochon P. Chem. Rev., 2002, 102: 4139.

[33] Beharry A A, Woolley G A. Chem. Soc. Rev., 2011, 40: 4422.

[34] Bortolus P, Monti S. J. Phys. Chem., 1987, 91: 5046.

[35] Biedermann F, Uzunova V D, Scherman O A, Nau W M, De Simone A. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 15318.

[36] Xue M, Yang Y, Chi X, Zhang Z, Huang F. Acc. Chem. Res., 2012, 45, 1294.

[37] Li Z, Liang J, Xue W, Liu G, Liu S H, Yin J. Supramol. Chem., 2013, 26: 54.

[38] Wagner-Wysiecka E, Lukasik N, Biernat J F, Luboch E. J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 2018, 90: 189.

[39] Geng W C, Sun H W, Guo D S. J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 2018, 92: 1.

[40] Yamaguchi H, Kobayashi Y, Kobayashi R, Takashima Y, Hashidzume A, Harada A. Nat. Commun., 2012, 3: 603.

[41] Stricker L, Fritz E C, Peterlechner M, Doltsinis N L, Ravoo B J. J. Am. Chem. Soc., 2016, 138: 4547.

[42] Wang D, Wagner M, Saydjari A K, Mueller J, Winzen S, Butt H J, Wu S. Chem. Eur. J., 2017, 23: 2628.

[43] Zhang Y M, Zhang N Y, Xiao K, Yu Q L, Liu Y. Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57: 8649.

[44] Zhang W, Chen Y, Yu J, Zhang X J, Liu Y. Chem. Coummun., 2016, 52: 14274.

[45] Yu Q L, Zhang Y M, Liu Y H, Xu X, Liu Y. Sci. Adv., 2018, 4: eaat279.

[46] Sun H L, Zhang H Y, Dai Z, Han X, Liu Y. Chem. Asian J., 2017, 12: 265.

[47] Li Z Q, Zhang Y M, Chen H Z, Zhao J, Liu Y. J. Org. Chem., 2013, 78: 5110.

[48] Zhao J, Zhang Y M, Sun H L, Chang X Y, Liu Y. Chem. Eur. J., 2014, 20: 15108.

[49] Ma X, Tian H. Chem. Soc. Rev., 2010, 39: 70.

[50] Qu D H, Wang Q C, Tian H. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44: 5296.

[51] Qu D H, Ji F Y, Wang Q C, Tian H. Adv. Mater., 2006, 18:

2035.
[52] Qu D H, Wang Q C Ren J, Tian H. Org. Lett., 2004, 6: 2085.
[53] Qu D H, Wang Q C, Tian H. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2005, 430: 59.
[54] Qu D H, Wang Q C, Ma X, Tian H. Chem. Eur. J., 2005, 11: 5929.
[55] Wang Q C, Ma X, Qu D H, Tian H. Chem. Eur. J., 2006, 12: 1088.
[56] Zhu L, Lu M, Zhang Q, Qu D, Tian H. Macromolecules, 2011, 44: 4092.
[57] Sun R, Xue C, Ma X, Gao M, Tian H, Li Q. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135: 5990.
[58] Chen H, Ma X, Wu S, Tian H. Angew. Chem., Int. Ed., 2014, 53: 14149.
[59] Zhu L, Lu M, Qu D, Wang Q, Tian H. Org. Biomol. Chem., 2011, 9: 4226.
[60] Zhu L, Zhang D, Qu D, Wang Q, Ma X, Tian H. Chem. Commun., 2010, 46: 2587.
[61] Sun R, Ma X. Tetrahedron, 2013, 69: 1069.
[62] Ma X, Wang Q, Qu D, Xu Y, Ji F, Tian H. Adv. Funct. Mater., 2007, 17, 829
[63] Zhu L, Ma X, Ji F, Wang Q, Tian H. Chem. Eur. J., 2007, 13: 9216.
[64] Harada A, Takashiam Y, Nakahata M. Acc. Chem. Res., 2014, 47: 2128.
[65] Takashiam Y, Harada A. J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 2017, 87: 313.
[66] Tomatsu I, Hashidzume A, Harada A. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45: 4605.
[67] Taura D, Li S, Hashidzume A, Harada A. Macromolecules, 2010, 43, 1706
[68] Takashima Y, Nakayama T, Miyauchi M, Kawaguchi Y, Yamaguchi H, Harada A. Chem. Lett., 2004, 33: 890.
[69] Tomatsu I, Hashidzume A, Harada A. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 2226.
[70] Tamesue S, Takashima Y, Yamaguchi H, Shinkai S, Harada A. Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49: 7461.
[71] Takashima Y, Hatanaka S, Otsubo M, Nakahata M, Kakuta T, Hashidzume A, Yamaguchi H, Harada A. Nat. Commun., 2012, 3: 1270.
[72] Wang H, Zhu C N, Zeng H, Ji X F, Xie T, Yan X Z, Wu Z L, Huang F H. Adv. Mater., 2019, 31: 1807328.
[73] Tian F, Jiao D, Biedermann F. Scherman O A. Nat. Commun., 2012, 3: 1207.
[74] del Barrio J, Horton P N, Lairez D, Lloyd G O, Toprakcioglu C, Scherman O A. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135: 1760.
[75] Lan Y, Wu Y, Karas A, Scherman O A. Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53: 2166.
[76] del Barrio J, Blasco E, Toprakcioglu C, Koutsioubas A, Scherman O A, Oriol L, Sánchez-Somolinos C. Macromolecules, 2014, 47: 897.
[77] Tan C S Y, del Barrio J, Liu J, Scherman O A. Polym. Chem., 2015, 6: 7652.
[78] Hu C, West K R, Scherman O A. Nanoscale, 2016, 8: 7840.
[79] Hu C, Liu J, Wu Y, West K R, Scherman O A. Small, 2018, 14: 1703352.
[80] Nicolas H. Yuan B. Zhang X. Schönhoff M. Langmuir, 2016, 32: 2410.
[81] Yang L, Bai Y, Tian X, Wang Z, Zhang X. ACS Macro. Lett., 2015, 4: 611.
[82] Zhang W, Zhang Y M, Li S H, Cui Y L, Yu J, Liu Y. Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55: 11452.
[83] Cheng H B, Zhang Y M, Xu C, Liu Y. Sci. Rep., 2014, 4: 4210.
[84] Yu G C, Han C Y, Zhang Z B, Chen J Z, Yan X Z, Zheng B, Liu S Y, Huang F H. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134: 8711.
[85] Xia D Y, Yu G C, Li J Y, Huang F H. Chem. Commun., 2014, 50: 3606.
[86] Chi X D, Ji X F, Xia D Y, Huang F H. J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 1440.
[87] Ogoshi T, Kida K, Yamagishi T. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134: 20146.
[88] Zhang C C, Li S H, Zhang C F, Liu Y. Sci. Rep., 2016, 6: 37014.
[89] Clever G H, Tashiro S, Shionoya M. Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48: 7010.
[90] Clever G H, Tashiro S, Shionoya M. J. Am. Chem. Soc., 2010, 132: 9973.
[91] Dube H, Ams M R, Rebek J. J. Am. Chem. Soc., 2010, 132: 9984.
[92] Dube H, Ams M R, Rebek J. Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49: 3192.
[93] Coskun A, Friedman D C, Li H, Patel K, Khatib H A, Stoddart J F. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131: 2493.
[94] Avellini T, Li H, Coskun A, Barin G, Trabolsi A, Basuray A N, Dey S K, Credi A, Silvi S, Stoddart J F, Venturi M. Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51: 1611.
[95] Baroncini M, Silvi S, Venturi M, Credi A. Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51: 4223.
[96] Liu Y, Kang S, Chen Y, Yang Y W, Huskens J. J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 2006, 56: 197.
[97] Sun H L, Chen Y, Zhao J, Liu Y. Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54: 9376.
[98] Sun H L, Chen Y, Han X, Liu Y. Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56: 7062.
[99] Iwaso K, Takashiam Y, Harada A. Nat. Chem., 2016, 8: 625.
[100] Takashima Y, Hayashi Y, Osaki M, Kaneko F, Yamaguchi H, Harada A. Macromolecules, 2018, 51: 4688.
[101] Inoue Y, Kuad P, Okumura Y, Takashima Y, Yamaguchi H, Harada A. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129: 6396.
[102] Ma X, Cao J, Wang Q, Tian H. Chem. Commun., 2011, 47: 3559.
[103] Di Motta S, Avellini T, Silvi S, Venturi M, Ma X, Tian H, Credi A, Negri F. Chem. Eur. J., 2013, 19: 3131.

[104] Cao J, Ma X, Min M, Cao T, Wu S, Tian H. Chem. Commun., 2014, 50: 3224.
[105] Ma X, Qu D H, Ji F, Wang Q C, Zhu L, Xu Y, Tian H. Chem. Commun., 2007, 14: 1409.
[106] Ma X, Wang Q C, Tian H. Tetrahedron Lett., 2007, 48: 7112.
[107] Gao C, Ma X, Zhang Q, Wang Q C, Qu D H, Tian H. Org. Biomol. Chem., 2011, 9: 1126.
[108] Zhou Y, Zhang H Y, Zhang Z Y, Liu Y. J. Am. Chem. Soc., 2017, 139: 7168.
[109] Zhou Y, Zhang H Y, Liu Y. J. Photochem. Photobio. A, 2018, 355: 242.
[110] Wang H J, Zhang H Y, Wu H, Dai X Y, Li P Y, Liu Y. Chem. Commun., 2019, 55: 4499.
[111] Cacciapaglia R, Di Stefano S, Mandolini L. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 2224.
[112] Tamaoki N, Wada M. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 6284.
[113] Liu M, Yan X Z, Hu M L, Chen X P, Zhang M M, Zheng B, Hu X H, Shao S, Huang F H. Org. Lett., 2010, 12: 2558.
[114] Ichimura K, Oh S K, Nakagawa M. Science, 2000, 288: 1624.
[115] Ryan S T J, del Barrio J, Suardíaz R, Ryan D F, Rosta E, Scherman O A. Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55: 16096.
[116] Chi X D, Cen W L, Queenan J A, Long L L, Lynch V M, Khashab N M, Sessler J L. J. Am. Chem. Soc., 2019, 141: 6468.