

## 基于两亲性杯[4]芳烃的超分子二级组装及其生物应用\*

李永雪 刘育\*

(南开大学化学学院 元素有机化学国家重点实验室 天津 300071)

**摘要** 大环化合物的多价或多层次超分子组装及其在生物、化学和材料等方面的应用是当前的研究热点之一, 其中两亲性杯芳烃的超分子组装引人注目. 主要对两亲性杯芳烃的超分子二级组装及其生物应用的近期研究进行了综述, 包括: (1)两亲性杯芳烃键合客体分子与大分子的二级组装及其生物应用; (2)葫芦脲键合客体分子与两亲性杯芳烃的二级组装及其生物应用. 与一级组装相比, 两亲性杯芳烃的二级组装可提高超分子组装体微环境的疏水性, 同时可与染料分子、药物分子和光控智能分子共组装形成纳米棒、纳米粒子和纳米纤维等超分子组装体, 不仅可进一步的调控客体分子促进发光行为, 还可促进能量转移和级联能量转移. 基于两亲性杯芳烃构筑的超分子二级组装体具有光响应、pH响应和氧化还原响应的特性, 可用于生物成像、靶向给药和信息防伪等研究领域, 具有广阔的应用前景. 希望此综述对超分子多维多层次组装及其生物应用研究提供新的思路, 进一步促进超分子化学的发展.

**关键词** 两亲性杯芳烃; 超分子; 二级组装; 生物应用

## Supramolecular Secondary Assembly Based on Amphiphilic Calix[4]arenes and Its Biological Applications\*

Li, Yongxue Liu, Yu\*

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

**Abstract** The multivalent or multilevel supramolecular assembly of macrocyclic compounds and its applications in biology, chemistry and materials is one of the current research hotspots, among which the supramolecular assembly of amphiphilic cupric aromatic hydrocarbons is notable. The recent studies on the secondary supramolecular assembly of calixarenes and their biological applications are reviewed, including: (1) the secondary assembly of amphiphilic calixarenes bonded guest molecules with macromolecules and its biological applications; (2) the secondary assembly of cucurbiturils bonded guest molecules with amphiphilic calixarenes and its biological applications. Compared with the primary assembly, the secondary assembly of amphiphilic calixarenes can improve the hydrophobicity of the microenvironment of supramolecular assemblies, while it can co-assemble with dye molecules, drug molecules, and light-controlled smart molecules to form supramolecular assemblies such as nanorods, nanoparticles, and nanofibers, which can not only further regulate guest molecules to promote luminescence behavior, but also promote energy transfer and cascade energy transfer. The secondary supramolecular assemblies constructed based on amphiphilic calixarenes with light-responsive, pH-responsive, and redox-responsive properties can be used in research fields such as bioimaging, targeted drug delivery, and information anti-counterfeiting, which have broad application prospects. We hope that this review will provide new ideas to conduct research on multidimensional and multi-level assembly of supramolecules and their biological applications, which will further promote the development of supramolecular chemistry.

**Keywords** amphiphilic calixarene; supramolecule; secondary assembly; biological applications

### 1 引言

杯芳烃是一种多功能的大环主体, 可以追溯到 19 世纪拜耳对苯酚/甲醛反应的研究<sup>[1]</sup>. 杯芳烃是一类通过亚甲基桥连的苯酚类大环化合物, 它是超分子化学领域继冠醚和环糊精之后的第三代大环主体化合物<sup>[2-4]</sup>. 由于其合成简单, 空腔大小可调整, 各个部位如上、下缘和桥联的亚甲基基团都可以进行化学修饰, 可引入丰富

的识别位点以及具有良好的化学稳定性、高熔点等独特的物理化学性质<sup>[3,5-6]</sup>, 得到了科研工作者的广泛关注(图 1). 然而, 它们的实用性因其水溶性差而受到很大限制, 因此许多科研工作者致力于合成带正电荷或负电荷的杯芳烃衍生物. 其中在杯芳烃上缘修饰亲水性磺酸基, 下缘修饰疏水性烷基链的杯芳烃衍生物——磺化杯芳烃, 修饰后的杯芳烃衍生物具有极佳的水溶性, 可与

\* Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

\* E-mail: yuliu@nankai.edu.cn

Received April 27, 2023; published June 8, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22131008).

\* 庆祝《化学学报》创刊 90 周年.

项目受国家自然科学基金(No. 22131008)资助.

许多阳离子和中性分子特异性识别,并且在体外和体内均表现出低毒性或无毒性<sup>[7-9]</sup>,这使得它们在生命科学中具有潜在的应用价值。

杯芳烃大环化合物的多价或多层次超分子组装是以分子识别为基础的,各组分之间通过非共价相互作用形成稳定的带有功能性的超分子组装体。相对于传统有机合成构筑的复杂体系由动力学控制,大环化合物的多价或多层次超分子组装是热力学控制的,形成的最终产物比较稳定。因此,超分子组装体在构筑新材料、新物质和新功能方面有着举足轻重的作用,因而被广泛应用于生物、化学和材料等方面。超分子通常是指由两种或两种以上分子依靠分子间相互作用力组装在一起形成复杂的有组织的组装体,一级组装一般是指客体分子通过主客体相互作用与两亲性杯芳烃形成超分子组装体;二级组装通常是指通过多价相互作用形成组装体。在超分子组装的研究进程中,两亲性杯芳烃的二级组装与一级组装相比,不仅可提高超分子组装体微环境的疏水性,而且可与染料分子、药物分子、光控智能分子共组装形成纳米棒、纳米粒子、纳米纤维等超分子组装体。同时,二级组装能够进一步调控客体分子促进发光行为和能量转移以及级联能量转移。因此,基于两亲性杯芳烃构筑的二级超分子组装体常常具有光响应<sup>[10]</sup>、pH 响应<sup>[11]</sup>、氧化还原响应<sup>[12]</sup>等性质,被广泛用于生物成像、靶向给药、信息防伪等研究领域<sup>[13-15]</sup>。对我们课题组近期关于两亲性杯芳烃的超分子二级组装及其生物应用的研究进行了综述,主要包括:(1)两亲性杯芳烃键合客体分子与大分子的二级组装及其生物应用;(2)葫芦脲键合客体分子与两亲性杯芳烃的二级组装及其生物应用。

## 2 两亲性杯[4]芳烃键合客体分子与大分子的二级组装及其生物应用

对磺化杯[4]芳烃(SC4A4)是一类重要的水溶性杯芳烃衍生物,在水介质中具有多种客体分子的包含/配位特性<sup>[16]</sup>。SC4A4 水溶性高、生物相容性好,是生物和制药的一种潜在应用材料。此外,SC4A4 具有通过降低临界聚集浓度、增强聚集紧密度和调节聚集有序度来调节芳香族或两亲性分子聚集行为的独特性质,这种现象被称之为杯芳烃诱导聚集<sup>[17-19]</sup> (CIA)。荧光染料、表面活性剂、药物和蛋白质等客体分子,通过 CIA 原理与

SC4A4 进行超分子组装,广泛应用于药物传递、智能材料和催化应用方面。例如,本课题组构建了一种酶响应性超分子囊泡作为靶向药物传递体系<sup>[17]</sup>,其中两亲性杯[4]芳烃与天然肉豆蔻酰胆碱形成纳米胶囊的药物载体,避免了繁琐的共价合成和底物修饰(图2)。生物相容性的对磺化[4]芳烃(SC4A)和天然肉豆蔻酰胆碱分别作为大环主体和酶切客体,其临界聚集浓度(CAC)明显降低,说明它们在溶液中形成超分子组装体所需的最低浓度降低。乙酰胆碱酯酶(AChE)以独特的特异性将肉豆蔻酰胆碱转化为肉豆蔻酸和胆碱,然而,SC4A 只结合非两亲性胆碱,不结合两亲性肉豆蔻酸,导致复合囊泡消散。而在阿尔茨海默病中 AChE 是关键蛋白,因此,该组装体有用于阿尔茨海默病药物输送的潜力。

疏水/ $\pi$ -堆叠相互作用和静电相互作用是 CIA 的两种主要相互作用。对于两亲客体分子本身,烷基和芳香基团之间的疏水/ $\pi$ -堆叠相互作用为自组装在水中提供了初始动力。同时,阳离子/阴离子头基之间的静电排斥阻止了大团聚体的形成。然而,在与多电荷的杯芳烃的相互作用中,客体分子头部基团之间的静电排斥被客体和主体分子的相反电荷头部基团之间的静电吸引所取代。因此,在疏水/ $\pi$ -堆叠相互作用和静电相互作用的协同作用下, CIA 获得了大型多维超分子组装体。通过 CIA 形成的组装通常比客体分子单独的自组装更大。

囊泡是表面活性分子在其水溶液中形成的一种分子有序聚集体,是由两亲分子组成的闭合双层膜,也是一种超分子结构。由于其特殊结构,在化学、生物学和材料科学中备受关注。2010年,刘育等<sup>[20]</sup>报道了由磺化杯[5]芳烃(SC5A)和 1-苄基胺(PMA)构建的超分子二元囊泡。仅使用 PMA 时,未观察到有组织的聚集。有趣的是,随着磺化杯[5]芳烃的加入,体系中形成了囊泡状纳米颗粒。通过 CIA 原理,PMA 的 CAC 值降低了 3 倍。与此同时,这些囊泡还具有良好的热可逆性。为此,该超分子体系可以成为一种潜在的物质输送系统。然而,在另一篇报道中<sup>[21]</sup>,单磺化杯[*n*]芳烃被双磺化杯[*n*]芳烃取代,形成的是纳米棒组合而不是囊泡。这说明, CIA 性质的组件具有可控构建不同形貌的纳米材料的能力。除了 PMA 的例子外,另一种两亲性客体分子 1-甲基-10-十二烷基-4,40-联吡啶(MVC12)也被用来与对磺化杯[4]芳烃(SC4A)组装成囊泡<sup>[22]</sup>(图3)。研究发

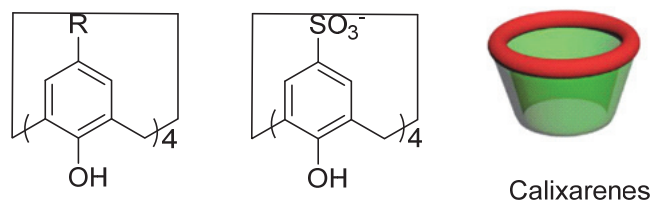


图1 杯芳烃的分子结构

Figure 1 Molecular structures of calixarenes

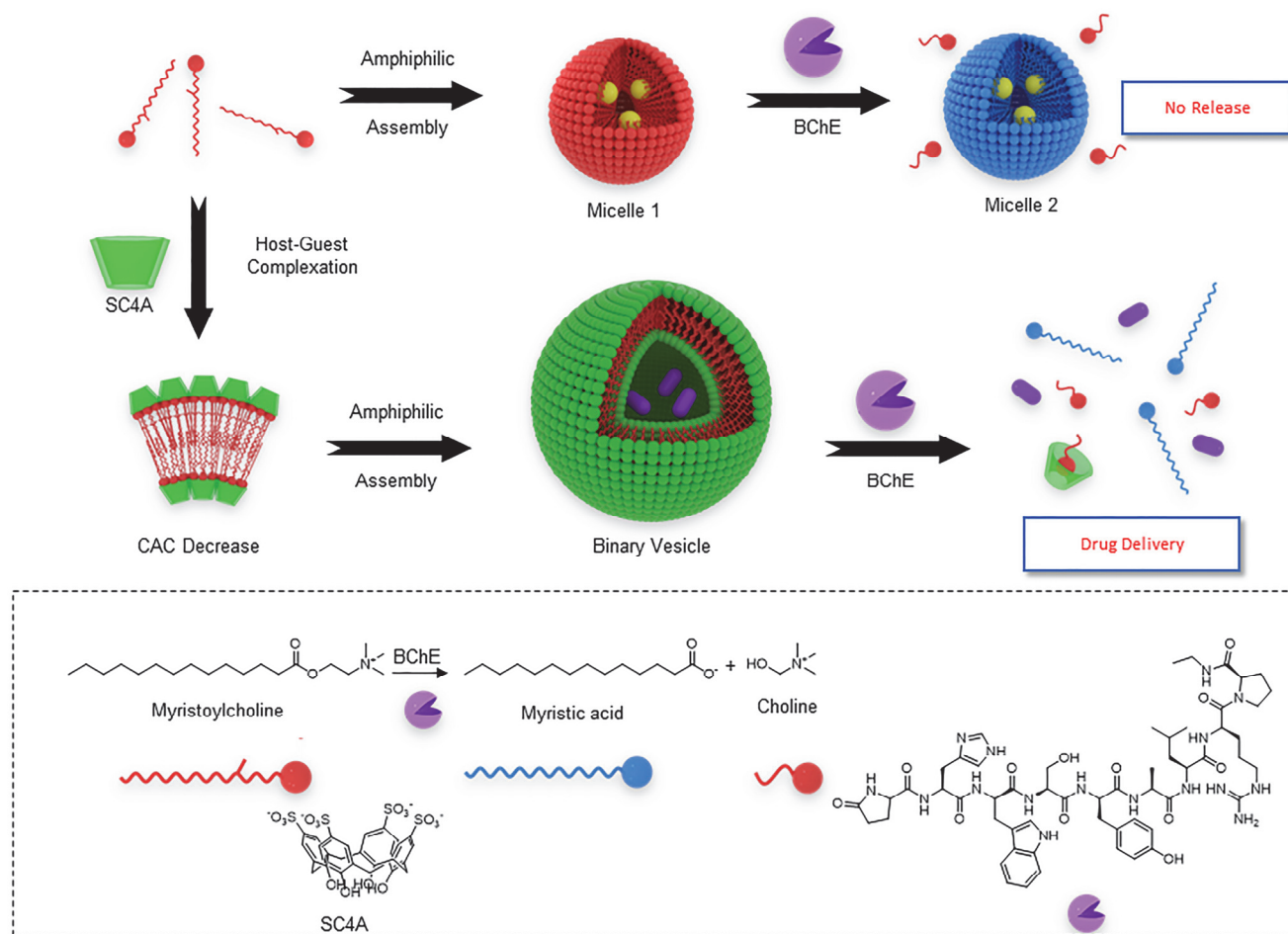


图2 有无 SC4A 存在时肉豆蔻酰胆碱两亲性组装示意图

Figure 2 Schematic illustration of amphiphilic assemblies of myristoylcholine in the absence and presence of SC4A

现,随着 SC4A 的加入, MVC12 的 CAC 值显著降低了 1000 倍。同时,这些超分子二元囊泡可以通过调控还原反应、调节温度和加入另一种竞争大环即环糊精(CD)等多种刺激进行调控。将 MVC12 还原为自由基离子态,可以获得更小的纳米颗粒。此外,可以将 MVC12 还原为中性、升高温度或加入 CD 来实现囊泡的分解,以达到作为有效的开关来释放夹带的载体的目的。阿霉素(DOX)被选为模型分子来测试这种超分子囊泡的药物输送。相应的细胞实验表明,这种药物输送系统不影响 DOX 对癌细胞的治疗效果,但减少了对正常细胞的损害。这种由 CIA 形成的超分子二元囊泡可以成为一个有前途的控释和药物输送平台。

### 3 葫芦脲键合客体分子与两亲性杯芳烃的二级组装及其生物应用

葫芦脲是一类由不同个数甘脲基团连接而成的空心葫芦状大环化合物,根据甘脲的数量进行命名,常见的有 CB[6], CB[7]和 CB[8]。葫芦脲的端口具有显电负

性的羰基,它能够通过离子-偶极作用键合带正电荷的客体分子,并且葫芦脲疏水性的空腔则倾向于包结脂溶性的客体分子。葫芦脲包结客体分子后会改变其电荷转移过程,导致紫外吸收和荧光发射波长的变化。

长波长的荧光探针具有生物组织穿透力强、对生物组织损伤小和背景光干扰小等优点,因此开发具有近红外发射的光学材料是很有必要的。常规的方法是通过增加共轭体系来使荧光发生红移,但这种方法往往存在合成困难、水溶性较差和生物毒性大等问题。而葫芦脲的主客体包结提供了一种可行的构筑长波长光致发光材料的方法,因此,许多基于葫芦脲的超分子组装体被用于荧光开关、催化和生物成像等领域。在诸多葫芦脲的种类当中,葫芦[8]脲(CB[8])由于其可以同时和两个客体分子进行键合,有利于形成线状或纤维状组装体,进而与两亲性的磺化杯[4]芳烃通过静电或疏水相互作用形成二级组装体。之所以选择两亲性磺化杯[4]芳烃作为二级组装的大环主体分子,是因为其自身具备聚集能力;其下缘可电离的亲水酚羟基被疏水的烷氧基取代,使得杯芳烃与客体组装时除了磺酸基提供的静电作用

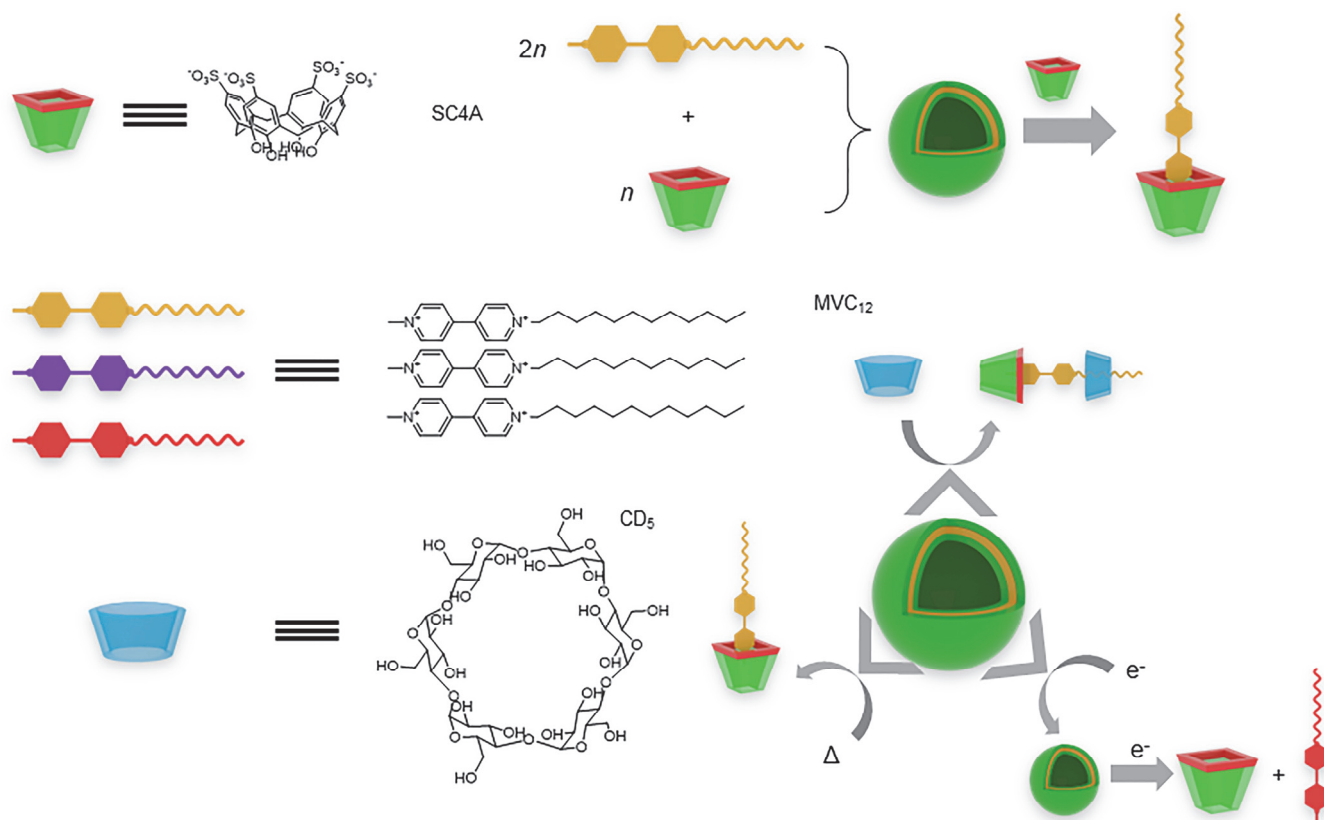


图3 由SC4A和不对称紫精组成的多刺激响应超分子二元囊泡

Figure 3 Multi-stimuli response supramolecular binary vesicle composed of SC4A and asymmetric violo

外, 疏水烷基链可提供额外的疏水环境, 有利于其与阳离子两亲分子共组装。

在超分子自组装中, 有机染料通常形成 J-聚集体或 H-聚集体, 从而导致发射强度或波长的变化, 在 J-聚集体中, 有机荧光染料的发射通常发生红移和增强, 而在 H-聚集体中则通常发生蓝移和猝灭<sup>[23]</sup>。2018年, 我们组<sup>[24]</sup>设计了一种水溶性的有机染料(9,10-蒽撑二乙烯二-(1-乙基)吡啶溴盐, ENDT), 这种染料在水溶液中具有比较弱的荧光, 最大发射在 625 nm, 而当加入 CB[8] 之后, ENDT 由于 CB[8] 交错式的包结模式使得 ENDT 分子之间进行了 J 聚集, 从而荧光得到明显的增强, 并且最大发射波长红移到近红外(655 nm), 形成了纳米棒的结构。为了进一步增强其荧光强度, 我们将该 ENDT/CB[8] 一级组装体进一步和两亲性的下缘十二烷基修饰的磺化杯芳烃(SC4AD)组装得到球状的纳米粒子, 并且由于分子旋转的进一步受限和疏水的作用使得组装体在维持近红外荧光的基础上, 荧光强度进一步增强(图 4)。作为对比, 我们也将 ENDT/CB[8] 的组装体和 SC4AD 的单体类似物对十二烷基磺酸钠(SDOBS)在电荷浓度相同的情况下进行混合, 发现得到的溶液荧光没有进一步增强的效果, 说明只有具备足够两亲性的 SC4AD 才能对 ENDT/CB[8] 组装体的荧光有增强作用。

此外, 单独将 ENDT 和 SC4AD 进行混合的时候, 体系荧光由于疏水作用也得到了增强, 但是最大发射波长却蓝移到了 600 nm, 这是因为磺化杯芳烃的包结作用使得荧光发生蓝移。在生物成像应用中, 用 ENDT/CB[8]/SC4AD 组装体溶液对肺腺癌细胞 A549 进行染色处理 4 h 后, 可以发现 A549 细胞中有零散的明亮的红色荧光, 而对比实验 ENDT、ENDT/CB[8]、ENDT/CB[8]/SDOBS 中却没有发现任何明显的荧光。并且, 通过荧光在细胞中显现的位置, 可以推断该组装体可能对细胞的溶酶体进行了特征染色。

超分子光开关<sup>[25-29]</sup>组装体是目前的研究热点之一, 与荧光组装体相比, 基于室温磷光(RTP)的组装体因其斯托克斯位移大和寿命长等优势引起了化学家的广泛关注, 并应用于光电器件<sup>[30-31]</sup>、信息防伪<sup>[32-37]</sup>、生物成像<sup>[38-42]</sup>等领域。基于螺吡喃衍生物作为光开关的功能基, 我们构建了一种级联超分子多价组装体<sup>[43]</sup>。该组装体由两个大环分子葫芦[7]脲(CB[7])和磺化杯[4]芳烃(SC4A4)、以及 6-溴代异喹啉衍生物和螺吡喃衍生物构筑。借助于水相中光驱动的超分子 RTP 能量转移, 实现了 RTP 和延迟荧光之间的可逆光开关(图 5)。与 G2 相比, G1 和 G3 与 CB[7] 络合后可在 540 nm 处产生磷光发射, 其中 G3-CB[7] 络合物可进一步与两亲性杯芳烃 SC4A4

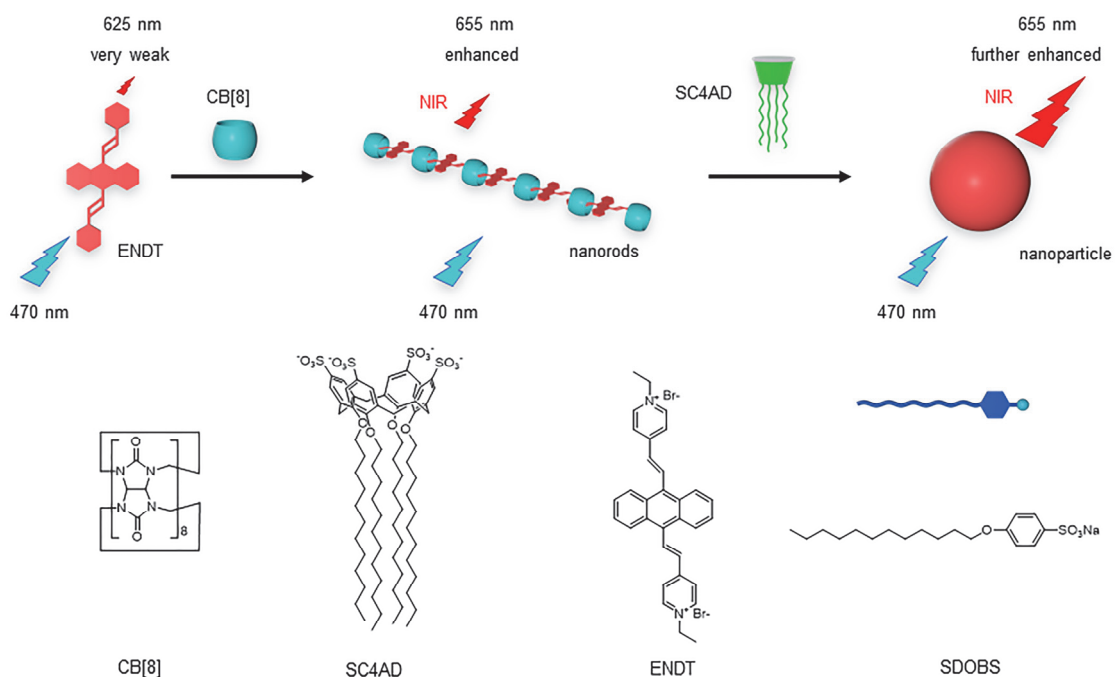


图4 近红外荧光超分子组装体 ENDT/CB[8]/SC4AD 图示  
 Figure 4 Illustration of NIR fluorescent supramolecular assemblies ENDT/CB[8]/SC4AD

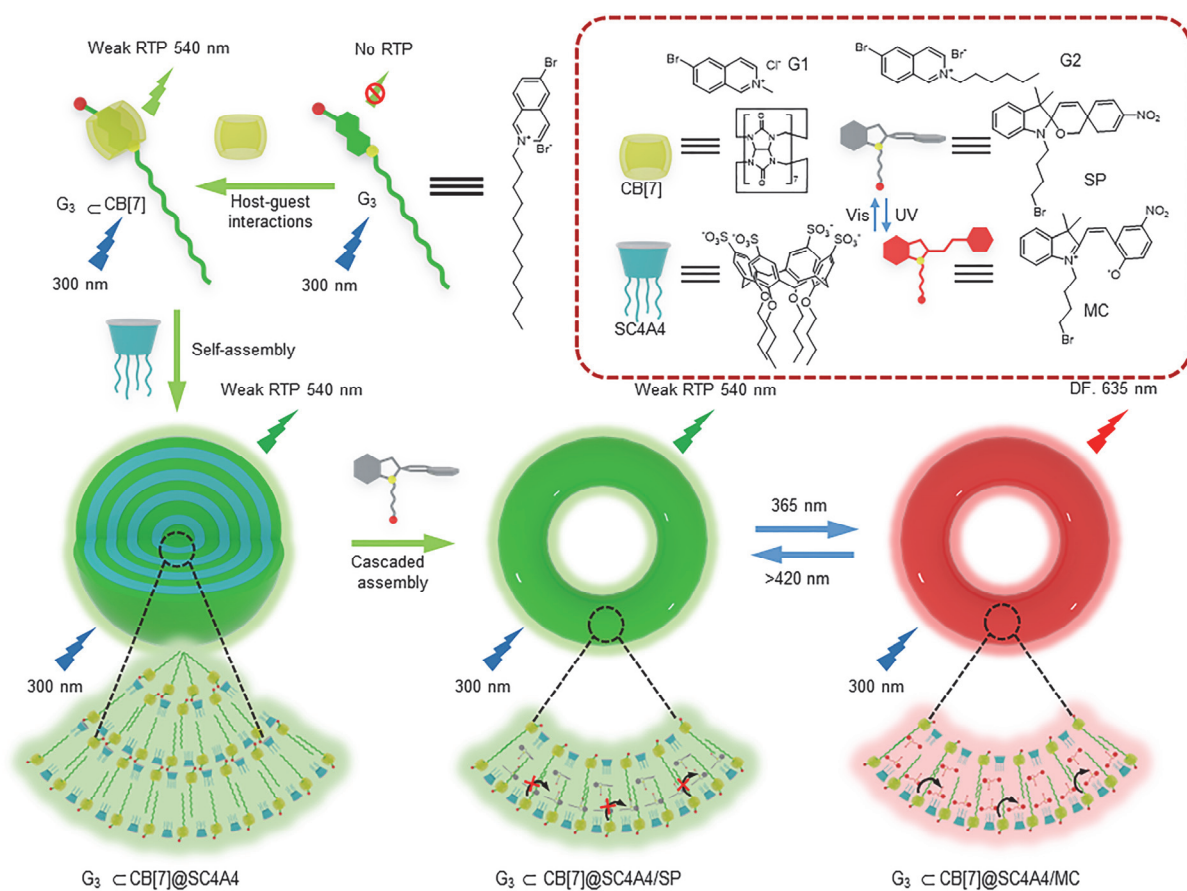


图5 在水溶液中基于级联超分子组装的高效可逆的磷光/荧光超分子开关示意图  
 Figure 5 Schematic illustration of the construction of a highly reversible phosphorescence/fluorescence photoswitch based on a cascaded supramolecular assembly process in aqueous solution

相互作用, 形成紧密堆积的球形纳米颗粒, 其磷光强度显著增强约 12 倍, 寿命从 50.1  $\mu\text{s}$  延长至 1.80 ms. 有趣的是, 由于螺吡喃生物可在非荧光螺吡喃态和荧光花菁态之间进行光控可逆转换, 光照后的荧光花菁态的紫外吸收光谱与上述组装体的磷光发射在 540 nm 有良好的重叠, 促使 RTP 能量转移在紫外光照射下有效发生, 并在 635 nm 处出现延迟荧光发射. 此外, 在紫外线和可见光交替照射下, 上述 RTP 能量转移开关过程呈现出良好的抗疲劳性, 并且没有发生明显的衰减变化. 利用这种可逆多价组装 RTP 荧光开关, 可以实现长寿命可调谐发射, 并成功应用于 A549 癌细胞的多色细胞标记.

近来, 本课题组基于多价超分子自组装策略构筑了一种级联的高效纯有机室温磷光捕获系统<sup>[44]</sup>(图 6), 以苯酰亚胺的衍生物作为磷光客体, 将客体(G)与葫芦[7]脲和两亲杯芳烃(SC4AD)共组装形成 G@CB[7]@SC4AD, 其磷光发射强度提高了 40 倍, 寿命延长到 1.13 ms, 约为 G 的 52.4 倍. 产生这种现象主要是因为共组装后形成的紧密堆积结构固定了磷光客体, 从而限制了非辐射弛豫, 并在一定程度上屏蔽了淬灭剂的影响. 以

G@CB[7]@SC4AD 为供体, 磷光能量先转移到初级受体(RhB 或 DBT), 然后再到次级能量受体(Cy5 或 NiB). 该体系通过延迟敏化的方式实现了具有长程效应的长寿命发光, 特别是包含了近红外延迟发射. 传能后的聚集体具有 425 到 800 nm 的发光波程以及长寿命的发光. 以 G@CB[7]@SC4AD:RhB: Cy5 为例, 进一步用作多色细胞标记的显色剂进行了 A549 细胞成像. 该工作通过超分子多价自组装策略, 构筑了级联的纯有机室温磷光捕获系统, 为水相级联磷光能量传输系统的构建提供了一条普遍可行的途径, 在材料科学和生物应用等领域具有广阔的应用前景.

尽管许多研究已经报道了 RTP 材料, 但是在水中获得纯有机室温磷光用于肿瘤细胞成像仍然是一个挑战. 众所周知, 紫外光具有低毒性和较低的组织穿透性的劣势. 而可见光和近红外光则具有较强的组织穿透力, 可以减少生物组织中的背景干扰, 并且对生物组织的损伤较低. 因此, 开发一种可见光和近红外光激发的具有近红外发射的材料对于生物成像仍是必不可少的. 随着室温磷光材料的发展, 一些具有近红外室温磷光发射或延

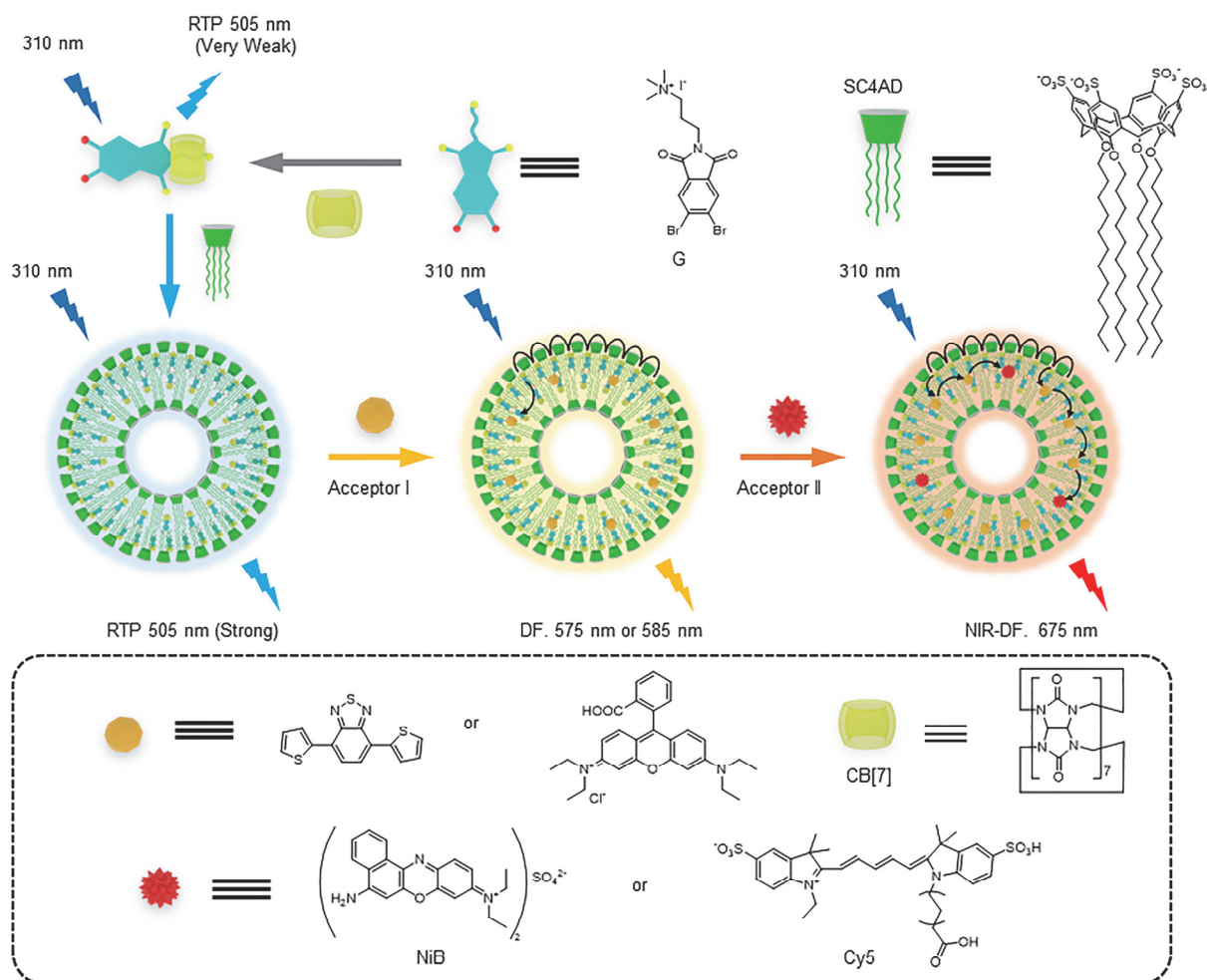


图 6 在水溶液中构建用于级联纯有机室温磷光捕获和延迟近红外发射的多价超分子聚集体

Figure 6 Construction of the multivalent supramolecular aggregate for cascaded purely organic room-temperature phosphorescence capturing system with delayed NIR emission in aqueous solution

迟荧光发射的材料被开发并用于生物成像. 吴骊珠课题组<sup>[45]</sup>报道了二氟硼  $\beta$ -二酮化合物通过可见光和近红外光激发的室温磷光纳米粒子并将其用于海拉细胞成像. 这是一例关于具有双光子吸收的近红外磷光的报道. 但是基于水溶性的杯芳烃的二级组装在水环境中构建可见光和近红外光激发的具有近红外发射的发光材料还是鲜有报道. 基于此, 本课题组<sup>[46]</sup>合成了一系列具有烷基桥连 D-A 结构的苯基吡啶盐, 葫芦[8]脲的强键合促进了供体分子和受体分子之间的  $\pi$ - $\pi$  堆积, 并使得空间电荷转移发生成为可能(图 7). 非共轭 CT 促进磷光发射红移到 NIR 区域( $\lambda_{\max}$  达 800 nm), 并使其具有双光子发光的特性. 与两亲性大环化合物磺化杯[4]芳烃(SC4AD)进一步组装形成均匀的球形纳米颗粒, 而且磷光发射强度显著增加 10 倍. 更有趣的是, 该二级组装体在不同的激发波长下, 溶液可以表现出从绿色到黄色到红色再到 NIR 的可调发光. 进一步的研究表明, 超分子大环限域是双光子 NIR 磷光的关键策略, 而二次组装不仅增强了磷光, 并且促进了纳米颗粒的形成, 十分有利于用于细胞成像和在小鼠体内成像. 这种多级组装超分子策略在发展生物诊断方面具有潜在应用价值.

葫芦脲键合客体分子不仅能与两亲性杯芳烃形成二级组装体, 进一步的限域客体分子促进发光行为, 从而促进能量转移和级联能量转移. 同时可以与环糊精形

成超分子二级组装体, 通过改变拓扑形态来调节组装的光物理行为. 今年我们组<sup>[47]</sup>报道了基于带正电荷的四苯基乙烯吡啶盐(TPE-Py)、葫芦[8]脲、磺丁基- $\beta$ -环糊精(SBE- $\beta$ -CD)和磺化铝酞菁(AIPcS4)的多级超分子组装体(图 8), 可以控制从纳米颗粒到纳米片的拓扑形貌, 并调节多色发光. 得益于 CB[8]的大空腔及其与带正电荷的四苯基乙烯吡啶盐(TPE-Py)的强结合亲和力, 通过主客体相互作用形成了 1:2 化学计量比的超分子组装体. 由于大环限域效应, 荧光红移约 35 nm, 从而使其与带负电荷的 SBE- $\beta$ -CD 通过静电相互作用组装形成纳米片时荧光增强约 20 倍. 相比之下, TPE-Py 和 SBE- $\beta$ -CD 直接组装可以通过静电作用形成纳米粒子, 由于缺乏大环限域效应, 仅表现出 10 倍的增强效果, 且无红移现象. 掺杂近红外染料受体磺化铝酞菁(AIPcS4)后, 纳米片结构表现出比纳米颗粒更高的能量转移效率约 75%和更大的天线效应 29.3. 多级超分子组装体可用于多色发光信息存储和多重逻辑门系统, 为限域拓扑形貌调控和发光材料提供了一种有效的途径.

#### 4 总结与展望

综上所述, 两亲性杯[4]芳烃不仅能够与主客体络合物通过静电相互作用形成超分子二级组装体, 同时可

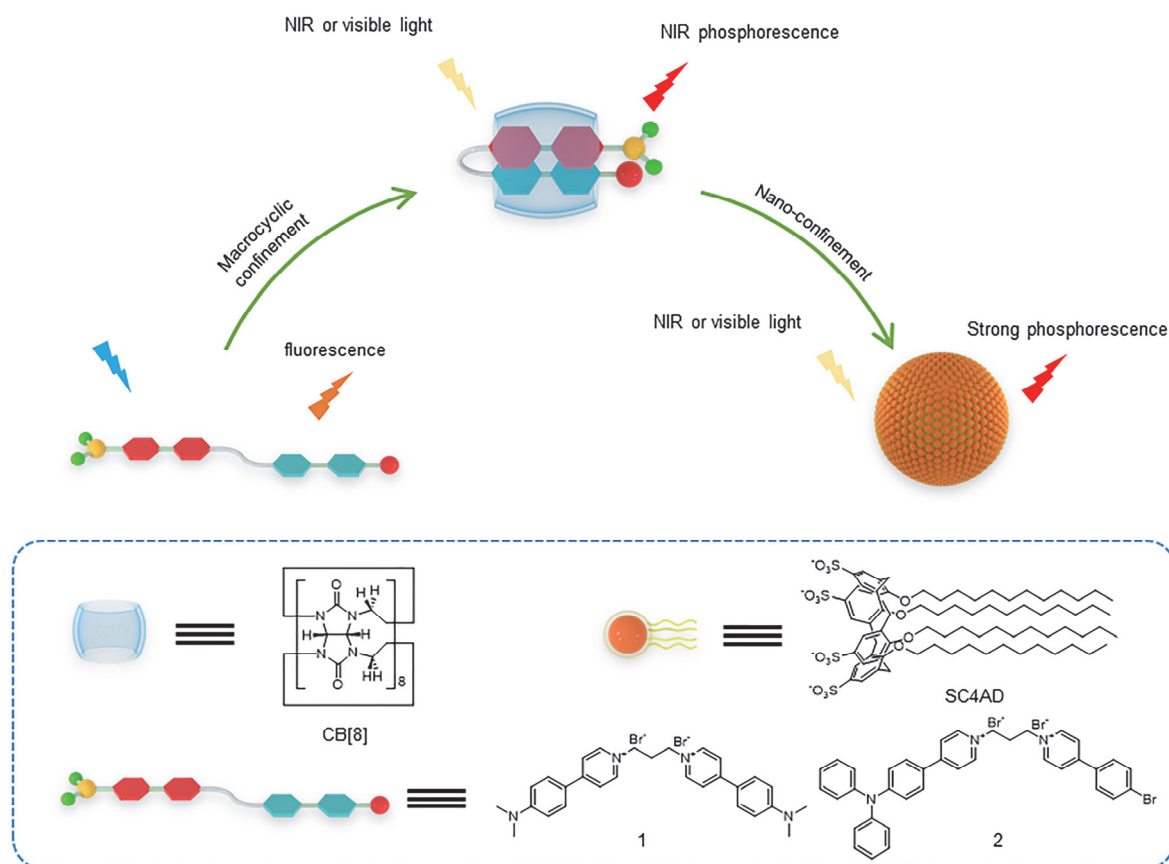


图 7 1, CB[8]和 SC4AD 超分子组装体示意图

Figure 7 Schematic illustration of supramolecular assemblies 1, CB[8] and SC4AD

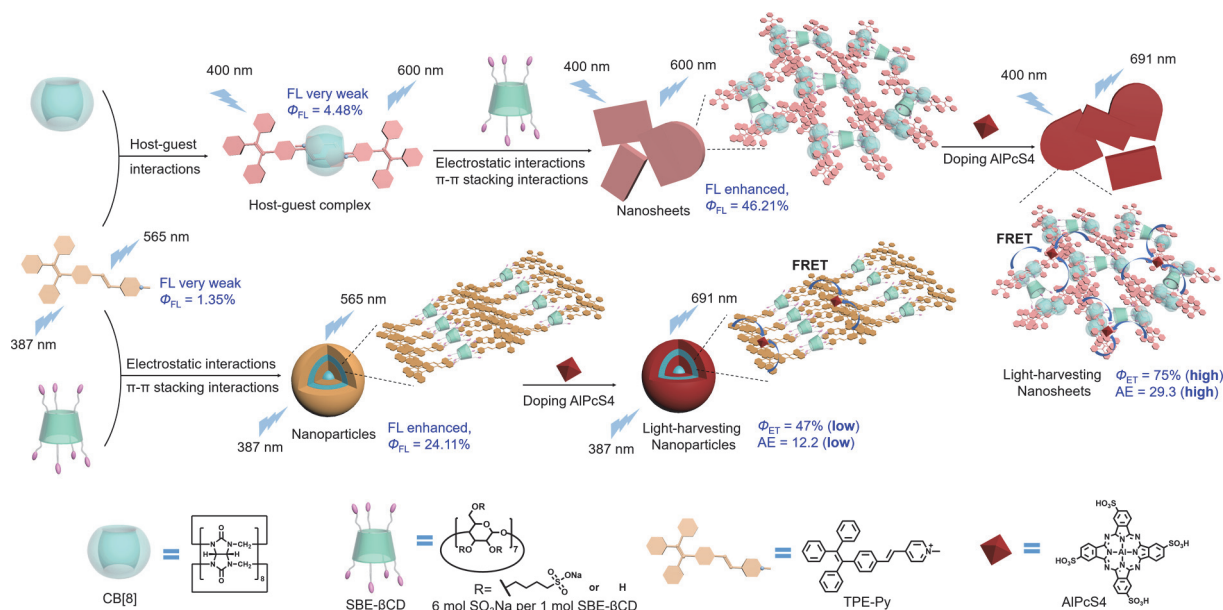


图 8 TPE-Py、CB[8]和SBE-βCD的多级组装机制示意图, 以及它们与AlPcS4的FRET过程<sup>[47]</sup>

Figure 8 Schematic illustration of the multilevel assembly mechanism of TPE-Py, CB[8], and SBE-βCD, as well as their FRET process with AlPcS4

与染料分子、药物分子和光控智能分子共组装形成纳米棒、纳米粒子、纳米纤维等超分子组装体, 不仅能够进一步地限域客体分子促进发光行为, 而且可促进能量转移和级联能量转移. 因此, 基于两亲性杯芳烃构筑的超分子二级组装体具有光响应、pH 响应、氧化还原响应等优秀性质, 可用于生物成像、靶向给药、信息防伪等研究领域, 并且由于两亲性杯芳烃自身带有多电荷, 可与生物大分子形成组装体, 实现对药物的特定输送. 虽然目前两亲性杯芳烃的二级组装在材料科学、生命科学、信息科学展现了好的潜在应用前景, 但由于其结构单一, 在某种程度上限制了其发展. 因此, 扩展两亲性杯芳烃的智能化、功能化充满了挑战. 随着两亲性杯芳烃与高分子、生物大分子的衍生化和结合, 必将推动两亲性杯芳烃超分子组装在科学和技术方面的应用.

## 作者简介



李永雪, 南开大学化学学院在读博士生, 2018年毕业于阜阳师范大学, 2021年在浙江理工大学获理学硕士学位, 2022年9月进入南开大学学习, 导师为刘育教授, 研究方向为超分子化学.



刘育, 南开大学教授, 研究方向为有机超分子化学和纳米超分子化学. 2006年和2011年分别两次任国家973重大研究计划项目首席科学家. 获国家自然科学基金二等奖1项, 省部级自然科学一等奖3项, 二等奖3项, 宝钢优秀教师特等奖1项和国家“十一五”科技计划执行突出贡献奖. 国际环糊精和葫芦脲协会顾问委员会委员, Asian J. Org. Chem.等7种杂志编委.

## References

- [1] Gutsche, C. D.; Dhawan, B.; No, K. H.; Muthukrishnan, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3782.
- [2] Böhrer, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 713.
- [3] Li, P. Y.; Chen, Y.; Liu, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *50*, 1190.
- [4] Wang, Z.; Guo, D.; Zhang, J.; Liu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1709 (in Chinese). (王振, 郭东升, 张捷, 刘育, 化学学报, **2012**, *70*, 1709.)
- [5] Ryu, E. H.; Zhao, Y. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1035.
- [6] Katz, J. L.; Feldman, M. B.; Conry, R. R. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 91.
- [7] Nimse, S. B.; Kim, T. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 366.
- [8] Zheng, Z.; Geng, W. C.; Gao, J.; Wang, Y. Y.; Sun, H.; Guo, D. S. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2087.
- [9] Tian, H. W.; Liu, Y. C.; Guo, D. S. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 46.
- [10] Liu, Y. H.; Liu, Y. *Prog. Chem.* **2019**, *31*, 1528 (in Chinese). (刘耀华, 刘育, 化学进展, **2019**, *31*, 1528.)
- [11] Dong, R.; Ravinathan, S. P.; Xue, L.; Li, N.; Zhang, Y.; Zhou, L.; Cao, C.; Zhu, X. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7950.
- [12] Hu, X. Y.; Chen, Y.; Liu, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2015**, *26*, 862.
- [13] Liu, Z.; Dai, X.; Sun, Y.; Liu, Y. *Aggregate* **2020**, *1*, 31.
- [14] Pan, Y. C.; Hu, X. Y.; Guo, D. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 2768.
- [15] Xu, M. C.; Tian, J. Z.; Yang, Y. H.; Gou, G. Z.; Li, F. M.; Shao, L.; Chi, K. X. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 1824 (in Chinese). (徐茂



- 财, 田佳壮, 杨艳华, 苟高章, 李福敏, 邵林, 池可心, 有机化学, **2023**, *43*, 1824.)
- [16] Wang, Y. X.; Liu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 984 (in Chinese). (王以轩, 刘育, 化学学报, **2015**, *73*, 984.)
- [17] Guo, D. S.; Wang, K.; Wang, Y. X.; Liu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10244.
- [18] Cao, Y.; Wang, Y.; Guo, D.; Liu, Y. *Sci. China Chem.* **2013**, *57*, 371.
- [19] Guo, D. S.; Liu, Y. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1925.
- [20] Wang, K.; Guo, D. S.; Liu, Y. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8006.
- [21] Wang, K.; Guo, D. S.; Liu, Y. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8758.
- [22] Wang, K.; Guo, D. S.; Wang, X.; Liu, Y. *ACS Nano*. **2011**, *5*, 2880.
- [23] Nie, H.; Wei, Z.; Ni, X. L.; Liu, Y. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 9032.
- [24] Chen, X. M.; Chen, Y.; Yu, Q.; Gu, B. H.; Liu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 12519.
- [25] Ma, X.; Wang, J.; Tian, H. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 738.
- [26] Ma, X. K.; Liu, Y. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 3403.
- [27] Zhang, T.; Ma, X.; Wu, H.; Zhu, L.; Zhao, Y.; Tian, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 11206.
- [28] Liu, Y. W.; Ma, L. W.; Wang, Q. C.; Ma, X. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 445 (in Chinese). (刘懿玮, 马良伟, 王巧纯, 马骧, 化学学报, **2023**, *81*, 445.)
- [29] Liu, L.; Hao, T. T.; Wu, W. H.; Yang, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 2189 (in Chinese). (刘铃, 浩涛涛, 伍晚花, 杨成, 有机化学, **2023**, *43*, 2189.)
- [30] Zhang, X.; Hou, L.; Samori, P. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11118.
- [31] Kabe, R.; Notsuka, N.; Yoshida, K.; Adachi, C. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 655.
- [32] Zhang, Z. Y.; Chen, Y.; Liu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 6028.
- [33] Su, Y.; Phua, S. Z. F.; Li, Y.; Zhou, X.; Jana, D.; Liu, G.; Lim, W. Q.; Ong, W. K.; Yang, C.; Zhao, Y. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaas9732.
- [34] An, Z.; Zheng, C.; Tao, Y.; Chen, R.; Shi, H.; Chen, T.; Wang, Z.; Li, H.; Deng, R.; Liu, X.; Huang, W. *Nature Materials* **2015**, *14*, 685.
- [35] Zhang, Y.; Yang, H.; Ma, H.; Bian, G.; Zang, Q.; Sun, J.; Zhang, C.; An, Z.; Wong, W. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 8773.
- [36] Hu, Y. Y.; Dai, X. Y.; Dong, X.; Huo, M.; Liu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202213097.
- [37] Liang, B. S.; An, W.; Liu, J.; Dong, Y.; Feng, S. Y.; Huang, W. G. *Chin. J. Chem.* **2023**, *41*, 2261.
- [38] Zhang, G.; Palmer, G. M.; Dewhirst, M. W.; Fraser, C. L. *Nature Materials* **2009**, *8*, 747.
- [39] Maldiney, T.; Lecointre, A.; Viana, B.; Bessiere, A.; Bessodes, M.; Gourier, D.; Richard, C.; Scherman, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1181.
- [40] Maldiney, T.; Bessiere, A.; Seguin, J.; Teston, E.; Sharma, S. K.; Viana, B.; Bos, A. J.; Dorenbos, P.; Bessodes, M.; Gourier, D.; Scherman, D.; Richard, C. *Nature Materials* **2014**, *13*, 418.
- [41] Zhou, W. L.; Chen, Y.; Yu, Q.; Zhang, H.; Liu, Z. X.; Dai, X. Y.; Li, J. J.; Liu, Y. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4655.
- [42] Ma, X. K.; Zhang, Y. M.; Yu, Q.; Zhang, H.; Zhang, Z.; Liu, Y. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 1214.
- [43] Dai, X. Y.; Hu, Y. Y.; Sun, Y.; Huo, M.; Dong, X.; Liu, Y. *Adv. Sci.* **2022**, *9*, e2200524.
- [44] Huo, M.; Dai, X. Y.; Liu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 27171.
- [45] Wang, X. F.; Xiao, H.; Chen, P. Z.; Yang, Q. Z.; Chen, B.; Tung, C. H.; Chen, Y. Z.; Wu, L. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5045.
- [46] Ma, X. K.; Zhou, X.; Wu, J.; Shen, F. F.; Liu, Y. *Adv. Sci.* **2022**, *9*, e2201182.
- [47] Tian, M. D.; Wang, Z.; Yuan, X.; Zhang, H.; Liu, Z. X.; Liu, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 2300779.

(Lu, Y.)