中国科学 B 辑:化学 2009 年 第 39 卷 第 4 期: 315 ~ 328
www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

准轮烷和轮烷研究新进展

翟春熙, 黄飞鹤*

浙江大学化学系, 杭州 310027

* 通讯作者, E-mail: fhuang@zju.edu.cn

收稿日期：2008-08-15; 接受日期：2008-09-01

摘要 准轮烷和轮烷是一个在超分子化学中非常活跃的新领域. 它们具有的特殊结构决定了准轮烷和轮烷在纳米功能材料和分子机器等方面有很大的应用潜力, 因此倍受化学家们的关注. 根据形成轮烷和准轮烷时主要驱动力的不同, 可将轮烷和准轮烷的制备方法分为统计学缠绕、化学转移、受氢键驱动、受亲水-疏水相互作用驱动、受金属配位作用驱动、和受π-π堆积相互作用以及电荷转移驱动等. 本文分别从上述几种驱动力的角度综述了近年来准轮烷和轮烷在合成和应用方面的最新研究进展.

关键词
轮烷
准轮烷
统计学缠绕
化学转移
氢键
亲水-疏水相互作用
金属配位作用、π-π堆积相互作用
电荷转移

1 引言

最初的超分子复合物大都基于主客体分子本身的自组织性, 这是一种较为随机的组装模式, 所得到的超分子复合物通常具有较低的稳定性. 近年来, 在特定位置实现构筑单元的定位成为一种新的构筑复杂超分子结构的方式. 这样所形成的超分子组装体不但具有特定的形状, 而且还由于形成共价键而具有良好的稳定性. 轮烷(rotaxane)就是这样一类超分子组装体[1], 它由线性的哑铃状分子和穿在哑铃状分子上的环状分子所组成, 此哑铃状分子的两端连接有大体积的封端基团(stopper)以确保大环分子不会从线性轴分子的两端滑脱, 线状分子和环状分子之间并不存在共价键连接. 轮烷特殊的机械互锁结构决定了它在纳米功能材料和分子机器等方面有很大的应用潜力, 因此倍受到化学家们的关注. 准轮烷(pseudorotaxane)是一类在结构上与轮烷很相似的超分子组装体[1~8], 只是不包含用于稳定超分子结构的stopper, 常用作合成轮烷的前体. 只有当准轮烷的结构越稳定, 也就是说主体分子和客体分子间络合的络合常数越高, 才能高效率地制备轮烷. 因此, 制备结构稳定的准轮烷, 对化学家来说无疑非常重要.

2 准轮烷和轮烷的合成和应用

最简单的轮烷(准轮烷)结构由一个线性分子和一个环状分子构成, 可用[2]轮烷([2]准轮烷)表示, 由一个(或 n-1 个)线性分子和 n-1 个(或 1 个)环状分子构成的轮烷(准轮烷)用[n]轮烷([n]准轮烷)表示(见图 1).

根据构筑机理的不同, 轮烷的构筑方法可分为clipping(夹套法)、threading(穿线法)、slipping(滑移法)以及最近发展起来的穿线胀大法(threading-followed-by-swelling)(图 2). 在夹套法中, 环状分子的片段先与带有封端基团的线性分子形成夹心状配合物, 然后再进行闭环反应而形成轮烷. 在穿线法中, 首先使线性分子受非共价键作用趋使穿入环状分子内腔中形成准轮烷, 之后在其两端引入大的封端基团组装成轮烷. 滑移法指的是在较高温度下, 使内径相当的

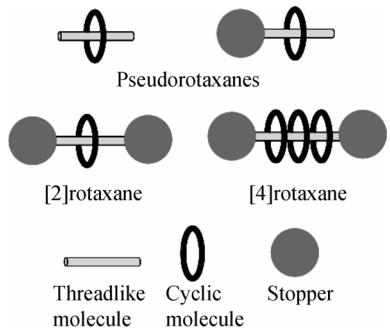

图 1　准轮烷和轮烷

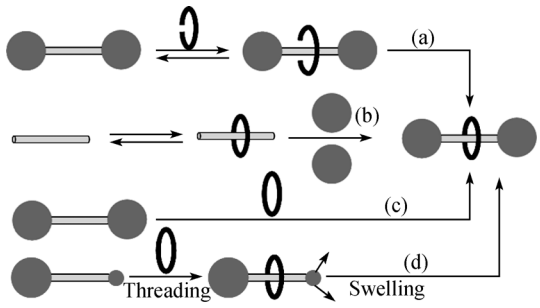

图 2　四种制备轮烷的方法

(a) “夹套法”; (b) “穿线法”; (c) “滑动法” (d) “穿线胀大法”

环状分子与带有封端基团的线性轴分子形成类轮烷, 再冷却而得到轮烷. 在最近发展起来的穿线胀大法[9]中, 先使一端有stopper的线性轴分子穿入大环而形成半轮烷, 然后再涨大线性轴分子的另一端而实现封端. 要利用穿线胀大法来制备轮烷需要满足如下条件: (1) 增大末端基团时候不引入其他原子或基团; (2) 大环和线性轴分子之间有足够的结合力, 同时保持一个恰好的尺寸平衡, 使得大环在末端基团体积增大之前能顺利通过末端基团, 但之后不能脱离; (3) 末端基团体积的涨大必须在可控制的条件下.

而根据形成轮烷和准轮烷时主要驱动力的不同, 轮烷和准轮烷的制备方法可以分为统计学缠绕、化学转移、受氢键驱动、受亲水-疏水相互作用驱动、受金属配位作用驱动、和受π-π堆积相互作用以及电荷转移驱动等. 下面我们分别加以讨论.

2.1　统计学缠绕法

1967 年, Harrison和Harrison发展了统计学缠绕法制备准轮烷和轮烷[10], 这是一种纯统计学方法, 形成准轮烷和轮烷的过程没有明显的驱动力(图 3), 与其他方法相比, 此法效率较低, 因而近年来应用很少.

2.2　化学转移法

此法于 20 世纪 60 年代始于Schill等人[11], 图中所示为化学转移法合成轮烷的过程. 由于步骤复杂、收率较低, 近来也很少应用(图 4).

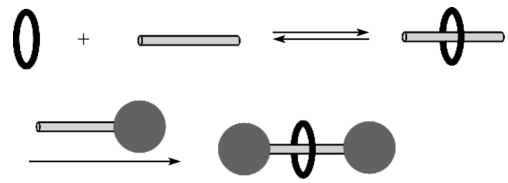

图 3　缠绕法制备准轮烷和轮烷

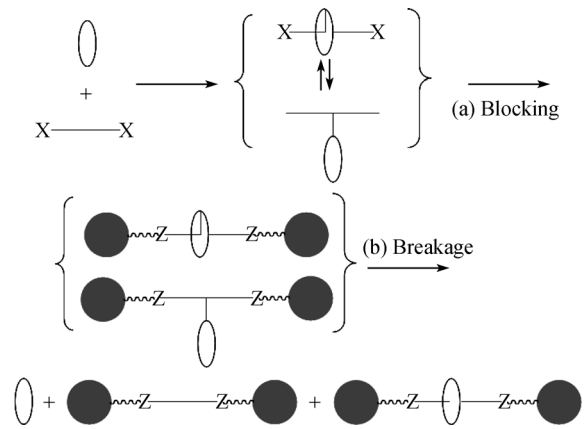

图 4　化学转移法制备准轮烷和轮烷

2.3　基于氢键相互作用

近 10 年来, 依靠氢键作用制备准轮烷和轮烷应用非常广泛. 一些含孤对电子的原子, 比如N原子和O原子, 可以和某些基团(如—NH, —OH, 和—NH_2^+)上的氢原子有静电吸引而形成氢键, 基于这些氢键作用可以制备准轮烷和轮烷.

Stoddart课题组合成了一系列基于氢键相互作用、以二级铵盐为轴, 冠醚为大环的准轮烷和轮烷. 比如, 他们通过穿线法, 利用双苯并-24-冠-8 和二级铵盐的氢键相互作用合成了热力学稳定的轮烷 **1**(见图 5)[12]. 由于吡啶氮原子是比醚链氧原子更好的氢键受体, 双吡啶-24-冠-8 对二级铵盐比双苯并-24-冠-

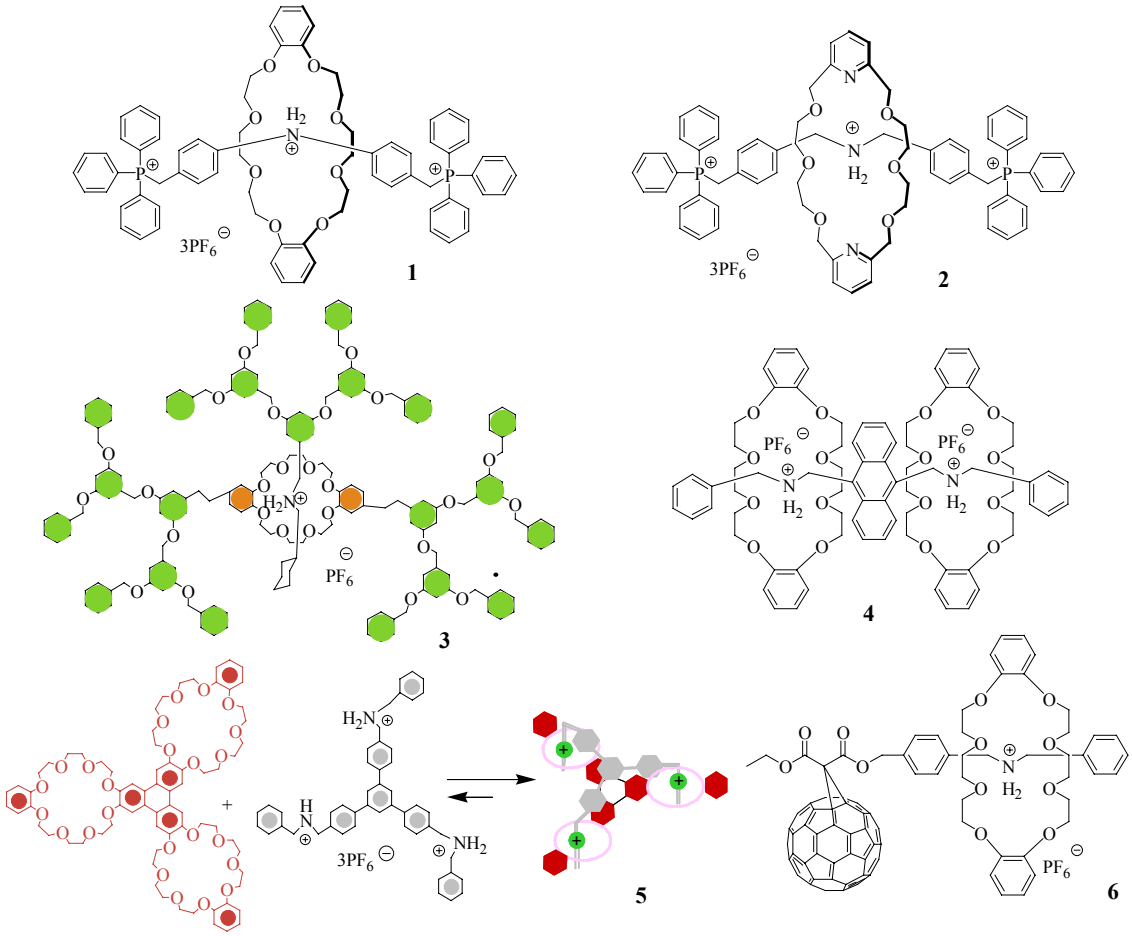

图 5　Stoddart 课题组基于氢键作用制备准轮烷和轮烷

8 有更强的络合作用，基于这一识别机理，Stoddart 等人制备了轮烷 **2**(见图 5)[13]. 他们也通过Slippage法制备了由含有楔型取代基的二级铵盐与含有两个相同楔型取代基的双苯并-24-冠-8 衍生物所组成的树枝状轮烷 **3**(见图 5)[14]. 最近，他们利用模板合成，将分子片断和二级铵盐客体动态组合制备此类轮烷[15]. 除此之外，他们还制备了包含两个双苯并-24-冠-8 主体和双二级铵盐客体的准轮烷 **4**(见图 5)[16]和具有三个主客体作用中心的双层准轮烷 **5**(见图 5)[17]. Stoddart等人还引入功能基团富勒烯而制备了准轮烷 **6**(见图 5)中[18]. 研究表明，引入富勒烯的二级铵盐与双苯并-24-冠-8 络合后改变了冠醚中儿茶酚的光电性质.

上述Stoddart课题组所研究的基于冠醚和二级铵盐的轮烷和准轮烷基本都是以含 24 个原子的冠醚为主体进行合成的. 在相当长一段时间内，人们都认为要想得到高产率、高结合力的此类轮烷和准轮烷，主体冠醚大环必须达到足够的尺寸，即至少应含有 24 个C、N、O或S原子[19~25]. 早在 20 年前，Schill等人只以极低的产率合成了含有 21 个和 23 个原子的冠醚大环为主体的相关轮烷[26,27]. 最近，Shimomura等人也报道了含有 22 或者 23 个原子的双苯并冠醚与二级铵盐之间的极低的结合力[28]. 但是，最近黄飞鹤课题组成功制备了基于包含 21 个原子的大环苯并- 21-冠-7 与二级铵盐的[2]轮烷[29]，如图 6. 通过核磁共振波谱、质谱以及X单晶衍射等多种手段相结合，很好地证明了苯并-21-冠-7 和二级铵盐之间的强有力的氢键作用. 通过计算表明，苯并-21-冠-7 与二级铵盐的络合常数为 527~1062 $L\cdot mol^{-1}$，甚至远高于二级铵盐与传统的冠醚主体双苯并-24-冠-8 的络合常数

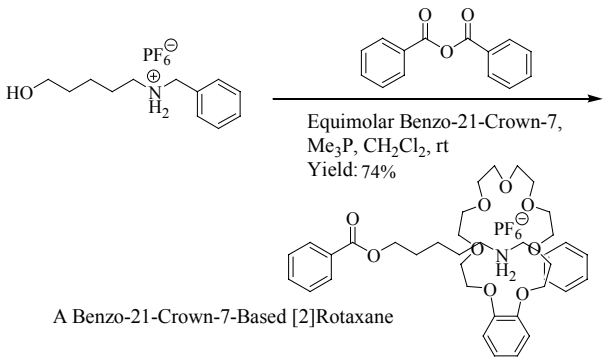

图 6　制备基于单苯并 21-冠-7 与二级铵盐的轮烷

(135~261 L·mol^{-1}). 另外, 还有一个显而易见的好处是, 苯并-21-冠-7 的体积比双苯并-24-冠-8 小, 因此我们容易找到更多基团作为封端基团来制备轮烷. 再加上苯并-21-冠-7 比较容易制备, 因此我们预测今后将会有更多的基于苯并-21-冠-7/二级铵盐识别机理的准轮烷、轮烷、以及更复杂的超分子互穿结构被合成.

最近Gibson和黄飞鹤等制备了一系列基于氢键作用的、以冠醚的穴状三桥大环(cryptand)为主体, 百草枯(paraquat)衍生物为客体所形成的准轮烷[30~40]. 相对于简单的冠醚主体, 这些穴状三桥大环对百草枯客体的络合能力有了高达 9000 倍的提高. 此外, 他们还发现, 当普通冠醚主体两端的苯环的间位或者顺式位置均被羟甲基取代时, 体系中水分子就会参与形成氢键, 搭建第三桥, 从而得到较强的结合力和稳定的准轮烷结构[41,42]. 这些研究结果将为络合物络合常数提高的设计合成研究提供了重要的实验和理论依据, 也将展示这类化合物通过分子组装构筑纳米超分子结构的良好前景.

陈传峰等人致力于基于氢键相互作用的、以三蝶烯衍生物为主体的准轮烷的研究[43~46]. 例如, 他们制备了基于三蝶烯的含双苯并-24-冠-8 的圆柱状双冠醚主体和二级铵盐客体组成的准轮烷[43]. 他们发现主体中双冠醚空腔分别通过氢键作用结合一个二级铵盐客体而形成 1∶2 的复合物, 再加上彼此靠近的两客体间的π-π相互作用的帮助, 从而形成在溶液和固态中都高度稳定的[3]准轮烷. 并且在此基础上, 他们制备了一系列树枝状二级铵盐客体, 均可与主体形成相应的[3]准轮烷. 他们还基于三蝶烯的双苯并-24-冠-8 三冠醚与两端有两个双键的二级铵盐 **8-H·PF$_6$**形成高度稳定的三准轮烷**[7• (8-H)$_3$]3PF$_6$**[44]. 然后**[7• (8-H)$_3$]3PF$_6$**在Grubbs'催化剂催化下温和地发生烯烃复分解反应而生成含有三个双键的机械互锁结构, 并进一步氢化而生成不含双键的机械互锁结构 **9-H•PF$_6$**(图 7). 基于三蝶烯的这种三维刚性结构, 可以把它作为一个有用的结构构筑基元来进一步合成更多的具有特殊结构和性质的有序超分子体系.

Leigh等人制备了很多基于含酰胺大环与含羰基线性分子氢键作用的轮烷. 其中光活性的分子梭轮烷由于在构筑未来器件方面的潜在应用引起人们广泛关注[47,48]. 2001 年 Leigh等人制备了室温下非极性溶剂中可发生光致构象变化的轮烷. 在光的刺激下, 大量电子转移到临近蒽环封端基团的羰基上, 使其能够与大环形成更强氢键, 从而形成第二种轮烷构象. 重要的是, 这种变化在纳秒内快速发生. 他们还研究了含苄基酰胺的大环与富马酰胺-琥珀酰胺的光致-热致分子梭. 光照可使琥珀酰胺基团上的羰基和亚胺通过氢键成环, 迫使结合位点转移到富马酰胺位置; 相反, 通过加热使琥珀酰胺恢复常态后大环返回原来位置. 此外, 他们还研究了电化学驱动的分子梭[49,50]. 比如, 最近他们在溶液和膜中研究了含苄基酰胺的大环分子与琥珀酰胺－萘二酰胺线状分子形成的基于氢键的毫秒级轮烷分子梭[18]. 在溶液中, 他们实现了在电化学因素影响下的萘二酰胺三种氧化态之间的可逆变化, 引起大环与萘二酰胺的结合亲和力相差达 6 个数量级和大环在两站点间分布情况的巨大变化. 如用吡啶环替代大环分子中的苯环, 则可实现轮烷的大环与基底的组装制备分子梭单层膜. 实验表明, 这种单层膜仍然很好地保留了溶液中的性质, 并具有良好的稳定性.

朱道本等人[51]则通过模板诱导夹套法制备了一种由包含苯胺和醚链的大环, 包含酰胺和NH_2^+两个结合位点的线性轴, 以及荧光基团蒽环作为靠近NH_2^+一端的封端基团所组成的[2]轮烷分子机器. 他们利用加入酸碱及金属离子来调节环与轴的结合位点及结合方式, 从而影响苯胺与蒽环之间、以及胺与蒽环之间的电子转移, 最终实现多级荧光开关. 在轮烷保持中性时, 大环依靠醚链与NH_2^+之间氢键结合在线性轴的NH_2^+位置, 紫外光照下大环上的苯胺与旁边轴上的蒽环发生电子转移, 使蒽环不发荧光. 当

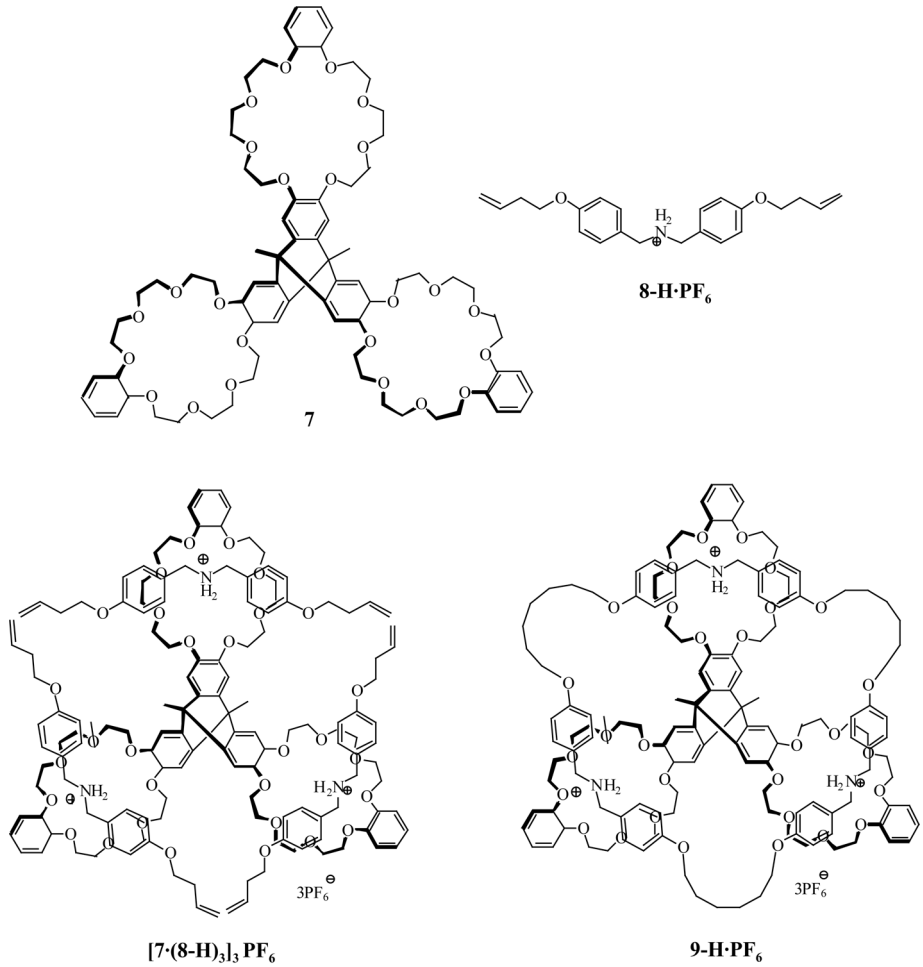

图 7　三重烯烃复分解高效合成机械互锁结构

加碱去质子化后, 结合位点移至较远的酰胺位置, 蒽环发弱荧光. 加入Li^+后, 醚链转而与Li^+络合, 大环发生转动, 使苯胺更远离蒽环, 电子转移发生禁阻, 令蒽环发强荧光. 加入 Zn^{2+}使结合位点回到胺位置, 并使大环的苯胺和轴上的NH都参与了和Zn^{2+}的络合, 电子转移变为完全禁阻, 从而令蒽环发出最强的荧光. 而且实验证明, 上述三个过程均是可逆的, 因此可以通过这种酸碱及金属离子调节的方法人为控制轮烷分子机器发出不同强弱的荧光. 这无疑提供了一种可控的、结合不同因素来实现的多稳态分子机器模型.

功能基团富勒烯既具有良好的光电性质, 同时又是很好的封端基团, 因此也常被引入轮烷和准轮烷中[52].

2.4　基于亲水-疏水相互作用

迄今为止, 大多数依靠亲水-疏水相互作用而制备的准轮烷和轮烷都是基于环糊精(cyclodextrins, CDs)主体的. 这类准轮烷和轮烷也叫做包合复合物. 这些包合复合物的形成是由环糊精的几何构造和功能决定的. 环糊精系淀粉经酶解环合后得到的由六个以上葡萄糖单元连结而成的环状低聚物. 最常见的是 α-CD、β-CD 和 γ-CD, 它们分别由六个、七个和八个葡萄糖单元构成. 环糊精的立体结构为中空圆筒形, 两个端口的羟基和空腔内的羧基和醚链使环糊精外亲水、内疏水. 与环糊精发生包合的典型线性分子拥有疏水的中间部分和亲水的两端. 当这样的分子与环糊精一起溶解在水或者其他极性溶剂中, 就会使线性分子疏水部分插入环糊精空腔, 亲水两

端保留在外面而形成包合复合物.

1981 年Ognio以α-CD或β-CD为环、α, ω-二烷基二氨为轴先制备了准轮烷, 再由三价钴配合物封端而制备了第一个基于环糊精的轮烷[53,54]. 他们发现, 线性轴的长度强烈影响轮烷的合成产率, 利用含有 12 个亚甲基单元的二氨与环糊精来制备轮烷时产率最高. 随后几年, Yamanari等人也合成了类似的轮烷[55,56]. 20 世纪 90 年代以后, 大量基于环糊精的轮烷和准轮烷被合成, 比如以含长柔性疏水链的α, ω-氨基酸[57]、α,ω-二铵盐[58,59]、*N*,*N*′-二烷基-4,4′-二吡啶盐生物[60~62] 为轴的轮烷和准轮烷等.

以刚性基团为轴的轮烷是近年来的一个研究热点. 比如Easton等人[63]利用 1,2-二苯乙烯为轴, 三硝基苯为封端剂, 取代基修饰的α-CD为大环, 通过在α-CD上的取代基和 1,2-二苯乙烯反应形成共价键来制备一种特殊的刚性结构[1]轮烷. 这种轮烷看起来是由一个分子构成的, 连接的共价键使环和轴之间的转动行为受到限制. 刘育等人[64]也利用叠氮基团取代的β-CD环糊精与末端为炔基的偶氮苯衍生物, 通过水热法合成了类似的[1]轮烷. ROESY光谱表明, 在水溶液中此[1]轮烷中的偶氮苯基团同时钻入自身环糊精空腔和另一个 [1]轮烷空腔内部, 彼此通过尾对尾(tail-to-tail)的形式形成了一种新的“双分子胶囊”; 而在DMSO中, 双分子胶囊又会离散成单个的[1]轮烷. Harada等人则对二苯乙炔刚性基团为轴的轮烷的转动行为进行研究[65], 发现天然α-CD以及不同取代基修饰的α-CD与轴的相对转动受位阻效应的影响, 转动速度大大降低.

与常规的由大环、线性轴和封端剂三组分合成轮烷思路不同, Kareda等人报道了一种先由两分子含偶氮基团的疏水链修饰的环糊精彼此包结形成准轮烷二聚体, 再由封端剂进行封端来制备轮烷的方法[66]. 并且此种轮烷的前体准轮烷只有在偶氮基团是反式的时候才能形成[67]. 当光照使其变为顺式, 形成的准轮烷分子就发生分解. 这样, 可借由光照实现准轮烷二聚体的类似分子开关的行为.

Harada等人[68] 就如何在组装轮烷中控制环糊精的朝向问题进行了研究. 他们通过调整连接在长链烷烃两端的吡啶基团上取代基的数目和位置, 结合外部温度变化等因素可实现对环糊精在轴分子上朝向分布的控制. 核磁共振波谱结果表明：轴分子的两端吡啶基团分别为 2-甲基取代和 3-甲基取代, 30℃条件下 24 h, 环糊精两种朝向的几率相等. 当轴分子的两端吡啶基团分别为 2-甲基取代和 3,5-二甲基取代, 30℃条件下环糊精大口仅朝向 3,5-甲基取代吡啶基团; 温度升高至 70℃时则出现两种朝向, 并最终缓慢达到等额分布.

环糊精不但可以作为轮烷中的环, 还可以作为封端基团使用. Harada等人以一端含有β-CD的长链为轴, α-CD为大环, 三硝基苯基作为另一封端剂合成了一些轮烷[69]. 由β-CD上的长链取代基与α-CD进行包合形成一边被封端的半轮烷, 接着另一边被三硝基苯基封闭而形成轮烷. 他们的研究发现, 如果尺寸刚好合适, 轮烷分子彼此之间还会进一步发生首尾封端基团相互包结而形成结构特殊的β-CD和α-CD交替重复的超分子轮烷聚合物.

上述研究都是基于一对一的主客体识别来制备轮烷和准轮烷的. 尽管之前化学家们对环糊精/双客体包合物进行了很多研究, 但相应的双轴轮烷近期才开始有报道. Anderson利用Suzuki 偶连反应分两步制备了基于环糊精的双轴[3]轮烷(如图 8)[70]. 他们选择γ-CD为大环, 碘代-三亚苯基-二羧酸为封端基团. 当以 1,2-二苯乙烯-二硼酸为轴穿插在γ-CD内腔并封端后制得[2]轮烷 **10**, 继续引入花青染料并封端制得[3]轮烷 **11**, 络合常数的测定表明第二步花青染料的络合能力较与自然状态的γ-CD络合增强 1000 倍. 证明第一步与高亲和力分子的络合增强了γ-CD空腔内的疏水环境, 从而为进一步结合任何其他尺寸适合的分子打好了基础. Anderson的研究不仅为进一步合成更多此类轮烷提供了很好的方法, 而且所得到的轮烷在传感器的制备方面也有着潜在的应用. Kim和Inoue等人[71]则首次在溶液中由两个疏水线性轴分子同时穿插在环糊精内腔中制得了双轴[3]准轮烷. 进一步在此准轮烷中加入葫芦脲可形成单轴的[4]准轮烷, 而继续加入精胺分子使葫芦脲脱落而恢复到[3]准轮烷. 这个可逆的过程实现了单/双轴轮烷的相互转换.

一些化学家研究了光驱动的基于环糊精的分子机器. Anderson以α-CD为大环, 含有反式 1, 2-二苯乙烯和联苯基团的线性分子为轴, 3, 5-二羧基苯的钠盐

为封端剂制备轮烷分子机器[72]. 虽然反式 1, 2-二苯乙烯位置的结合力较强, 但当使用 340 nm紫外光照射时, 1, 2-二苯乙烯发生顺反异构, 令体积增大, 结合位点就移至联苯位置; 当以 265 nm光照射, 1, 2-二苯乙烯可返回原来的反式结构, 同时结合位点也回到 1, 2-二苯乙烯位置. 由此实现光驱动的结合位点的往复移动. 田禾等人通过Suzuki偶连法制备了结构类似, 但更有趣的轮烷分子机器(图 9)[73]. 与Anderson的分子机器不同之处在于封端基团: 靠近 1, 2-二苯乙烯的封端基团的 2 位和 6 位为活性基团羧基取代, 联苯一端的封端基团为硫酸钠盐所取代. 他们发现, 由于羧基取代基与临近环糊精外沿的羟基发生氢键作用, 因此通过 335 nm紫外光长时间地照射并不能使 1, 2-二苯乙烯变为顺式. 当加入弱碱 Na_2CO_3, 光谱显示羧基变为钠盐. 再用 335 及 280 nm 光交替照射时, 结合位点在联苯和 1, 2-二苯乙烯处往复运动. 要终止此运动并回到最初状态, 只需加酸即可.

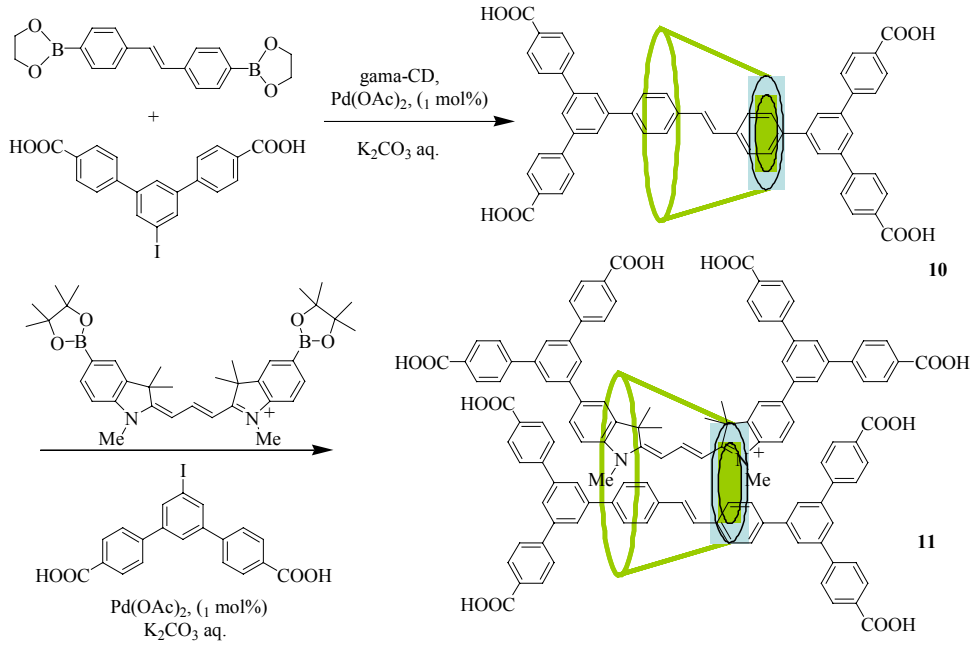

图 8　利用 Suzuki 耦连反应制备[2]轮烷 10 和[3]轮烷 11

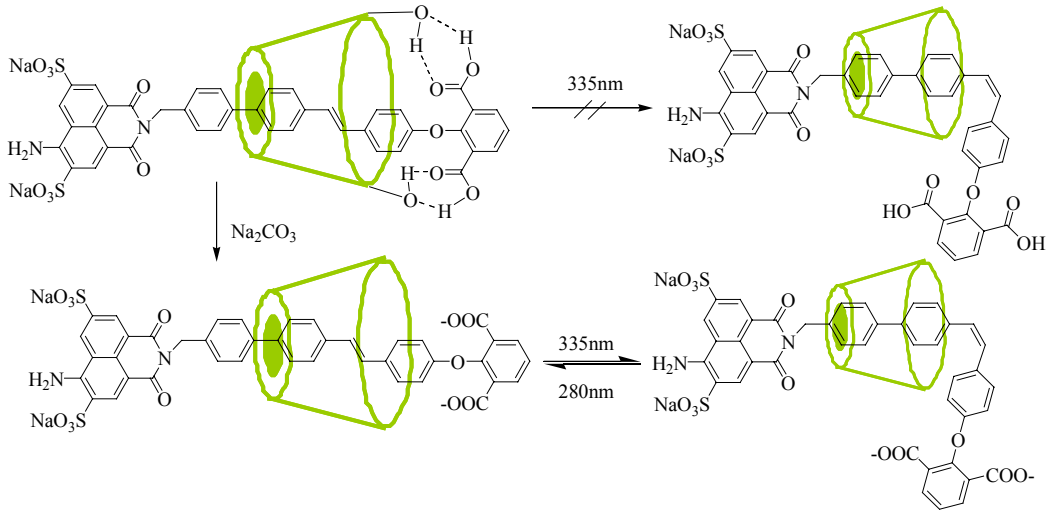

图 9　田禾等人制备的基于环糊精的分子机器

Kim 等人利用葫芦脲(Cucurbituril)与客体的疏水-亲水相互作用制备准轮烷和轮烷. 与环糊精或其他大环化合物相比, 葫芦脲的一个重要特征是具备一个更加刚性的结构. 当与客体结合, 葫芦脲不会为了适应客体而改变自身的形状, 因而体现了更高的选择专一性和极高的络合常数, 这使得葫芦脲在超分子化学中发挥出独特的作用.

Kim等人发现葫芦脲[7]结合一个反式二氨基-1, 2-苯乙烯-二盐酸化物客体形成的准轮烷在光照下客体发生不可逆顺反异构[74]; 而葫芦脲[8]则结合两分子反式二氨基-1, 2-苯乙烯-二盐酸化物客体形成准轮烷, 光照下两客体会发生光加成反应[74]. 而当客体分子的首尾包含两个不同基团, 它的首端和尾端分别可与一葫芦脲[8]形成包合, 然后重复首尾相连可形成分子项链轮烷[75]. 他们还利用葫芦脲[8]为主体, 2, 6-二羟基萘和*N*, *N*-二甲基-二吡啶盐为客体, 形成基于葫芦脲的一主体/两客体的轮烷[76].

刘育等人考察了环糊精驱动的、基于葫芦脲的准轮烷分子机器的移动行为[77]. 他们通过向基于葫芦脲的准轮烷中加入环糊精, 从而驱使葫芦脲在准轮烷线性轴上发生移动. 在两端为辛基取代的双吡啶化合物的线性轴上, 葫芦脲与末端辛基结合形成[2]准轮烷, 当加入α-CD, 两端的辛基即与α-CD结合, 而将葫芦脲驱赶至轴中间的双吡啶基团上, 从而形成一种[4]准轮烷. 这提供了一种制备由其他分子作为驱动动力的分子机器(locomotive molecular devices)的思路.

2.5 基于金属配位作用

过渡金属离子参与的卟啉及其类似物的电荷转移在生物学上有着重要的应用, 因此对这一现象的研究非常重要. Sauvage课题组致力于这方面的研究. 为了研究电子供体、受体间的电荷转移, 他们合成了一系列的包含一个或两个Zn(Ⅱ)卟啉单元(供体)和一个Au(Ⅲ)卟啉单元(受体)的金属配位的轮烷. 这些轮烷[78~84]可分为三种类型. 如图 10 中(a)所示, 当供体和受体通过共价键连接, 他们既可通过共价键、也可通过空间的相互作用进行电荷转移. 而像图10(b)、(c)所示, 供体和受体没有共价键连接, 则只能在空间上进行电荷转移.

金属本身的模板作用是形成基于金属配位作用的准轮烷和轮烷的关键. 同时引入一些外界因素可引发此类轮烷结构的改变, 从而成为有应用潜力的分子机器. 比如, 如图 11 所示, Sauvage[85]等人利用

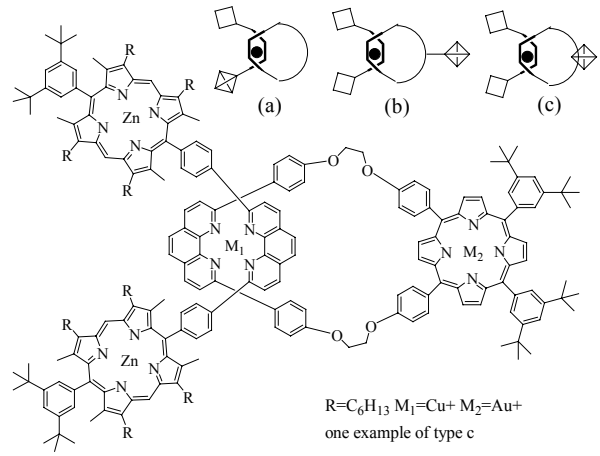

图 10 Sauvage 课题组制备的金属配位轮烷

粗线表示螯合部分. 黑色实心圆点表示金属离子. 空心菱形代表Zn(Ⅱ)卟啉, 十字填充菱形代表 Au(Ⅲ)卟啉

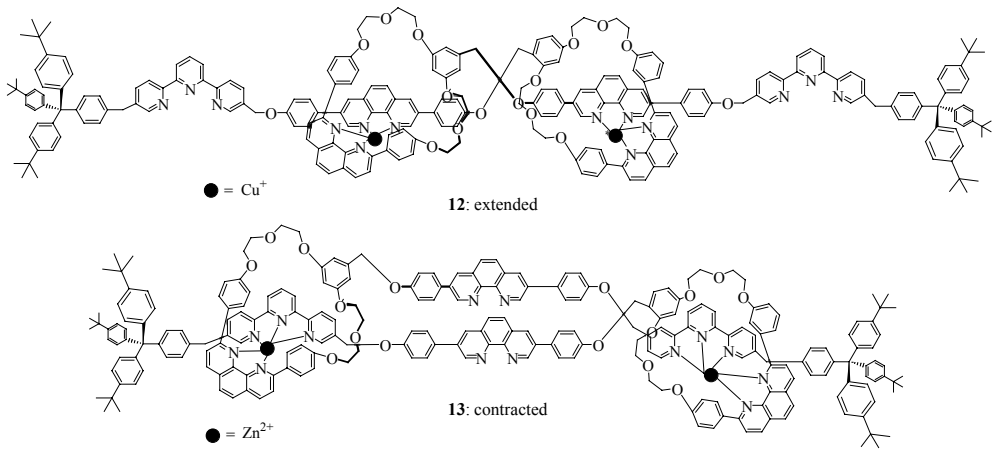

图 11 “分子肌肉”的两种状态

化学法改变了轮烷中金属配位位点. 他们制备了由Cu^+形成两齿螯合的二聚轮烷 **12**, 三齿的吡啶基团处于自由状态; 如果加入过量的KCN, 随后再与$Zn(NO_3)_2$中的Zn^{2+}发生配位作用则可重新进行螯合而形成轮烷 **13**, 结合位点转移到三齿的吡啶基团上. 加入过量的$Cu(CH_3CN)^{4+}$又恢复为轮烷 **12**. 根据CPK模型估算, 整个二聚轮烷的长度在上述过程中实现85~65Å的来回往复变化, 轮烷分子的行为类似肌肉伸缩运动, 简称“分子肌肉”.

也可利用电化学手段改变结合位点[86]. 如图 12所示, Sauvage利用轴与大环依靠一价铜离子的配位作用得到二齿配位的轮烷 $\mathbf{14}^+$. 当铜离子氧化为二价时, 大环相对于轴发生旋转, 转为三齿的吡啶基团与轴分子氮原子共同配位形成轮烷 $\mathbf{14}^{2+}$.

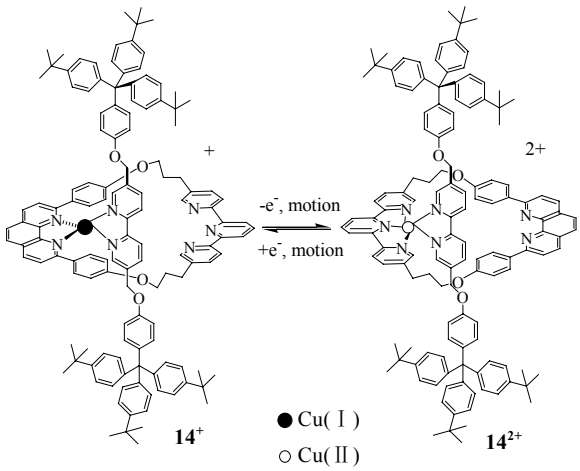

图 12　电化学诱导轮烷 14^{n+}中的大环旋转

对某些基于金属配位作用所形成的轮烷进行光照会导致轮烷的大环从轴分子上脱落, 但是当进行加热仍可恢复到轮烷状态, 并且该过程是可逆的[80].

2.6　基于π-π堆积相互作用和电荷转移

以Stoddart为代表的化学家利用π-π堆积相互作用合成了很多轮烷和准轮烷. 比如他们[87]利用两亲性哑铃分子与四价阳离子百草枯环番($CBPQT^{4+}$)的模板效应合成了一些轮烷(图 13(a)). 其中哑铃分子中的四硫富瓦烯(TTF)富含π电子, $CBPQT^{4+}$缺电子. 两者分别作为电子的给体和受体, 形成了具有电化学氧化还原活性的轮烷. 轮烷两端特别采用了不同的封端剂, 一个是疏水基团, 另一个是具有亲水性的树枝状基团, 因此这也是一种独特的、结构不对称的两亲性轮烷. 后来, 他们在含TTF的哑铃状分子中增加1,5-二氧萘(DNP)结合站点, 合成了电化学氧化还原控制的双稳态轮烷[88] (图 13(b)). 氧化条件下, $CBPQT^{4+}$向DNP运动, 还原作用下向TTF运动. 两种状态类似于计算机二进制中的 0 和 1, 因此可被应用于分子开关和新型信息存储器的研制. 他们进一步通过与经过修饰的二氧化硅基底形成共价键来得到规整的自组装膜, 从而进一步制备分子电子器件. 在此类两亲性双稳态轮烷中增加刚性基团, 有利于在气-液界面上组装致密、有序的Langmuir- Bloddget膜[89,90].

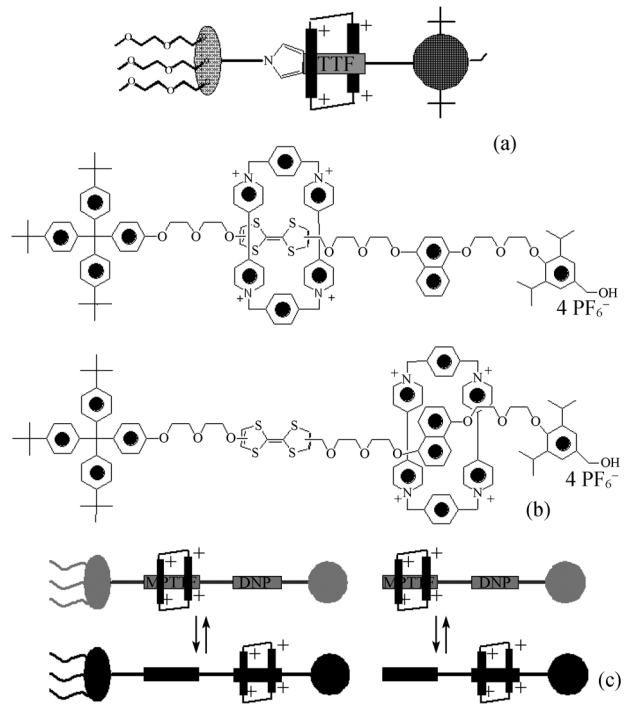

图 13　电化学氧化还原活性轮烷(a)、电化学氧化还原控制的双稳态轮烷(b)、两亲性双稳态轮烷和准轮烷的相互转换(c)

此外, 他们制得了慢转换的双稳态轮烷[91,92] (图 13(c)). 随着时间的推移, 结合位点从TTF位置逐渐转移到DNP位置, 溶液的颜色逐渐由绿色转为棕色. 最近, 又通过半封端的哑铃状分子与$CBPQT^{4+}$的自组装, 制得相应双稳态准轮烷. 光谱和电化学实验结果表明, 这两个准轮烷中其中绿色的体现了准

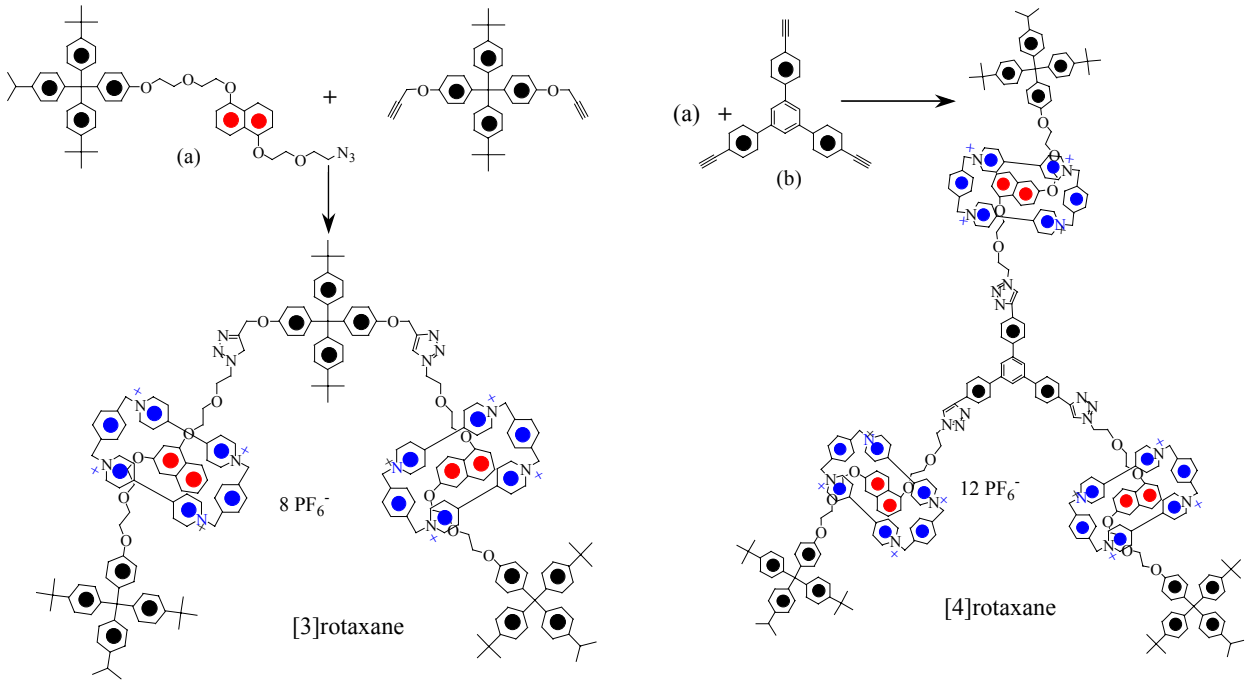

图 14　用电化学方法合成 [3]-轮烷和[4]轮烷

轮烷的行为, 而红色的准轮烷则几乎表现了轮烷的性质.

依靠π-π堆积相互作用和电荷转移形成轮烷的还有一些其他体系, 如哑铃状分子含联苯基团[93]和 1,5-二氮-芘基团[94]等的带正电荷轮烷, 以及比较少见的中性轮烷[90,95].

Stoddart等人还利用点击化学(click chemistry)方法[96], 通过叠氮化物与含两个或三个炔烃取代基的化合物合成[3]轮烷和[4]轮烷(图 14).

3　结论与展望

超分子化学为现代有机合成提供了新思路, 把超分子化学的研究成果引入其中, 可得到传统有机合成方法不可能得到的新型拓扑结构分子, 同时也可以大大提高有机合成的制备效率. 准轮烷和轮烷是两类重要的新型拓扑结构分子, 现有的研究结果已经表明, 它们在分子开关、分子机器等方面的实际应用已经为期不远. 同时, 机械互穿结构这一研究领域内还有着广阔的拓展空间. 发展新的组装原理, 发现新的体系及测试其性能在今后仍是化学家所面临的艰巨任务, 这需要通过多学科之间的相互交叉和协同合作, 这对化学家而言既是机遇也是挑战.

致谢　本工作得到国家自然科学基金项目(批准号: 20604020, 20774086)资助, 特此致谢.

参考文献

1　Vogtle F, Dunnwald T, Schmidt T. Catenanes and rotaxanes of the amide type. Acc Chem Res, 1996, 29(9): 451—460[DOI]
2　Sauvage J-P. Transition metal-containing rotaxanes and catenanes in motion: toward molecular machines and motors. Acc Chem Res, 1998, 31(10): 611—619[DOI]
3　Nepogodiev S A, Stoddart J F. Cyclodextrin-based catenanes and rotaxanes. Chem Rev, 1998, 98(5): 1959—1976[DOI]
4　Harada A. Cyclodextrin-based molecular machines. Acc Chem Res, 2001, 34(6): 456—464[DOI]

5 Schalley C A, Beizai K, Vogtle F. On the way to rotaxane-based molecular motors: studies in molecular mobility and topological chirality. Acc Chem Res, 2001, 34(6): 465—476[DOI]

6 Collin J-P, Dietrich-Buchecker C, Gavina P, Jimenez-Molero M C, Sauvage J-P. Shuttles and muscles: linear molecular machines based on transition metals. Acc Chem Res, 2001, 34(6): 477—487[DOI]

7 Wenz G, Han B-H, Muller A. Cyclodextrin rotaxanes and polyrotaxanes. Chem Rev, 2006, 106(3): 782—817[DOI]

8 Yashima E, Maeda K, Furusho Y. Single-and double-stranded helical polymers: synthesis, structures, and functions. Acc Chem Res, 2008, ASAP Article

9 Chiu C W, Lai C C, Chiu S H. Threading-followed-by-swelling: A new protocol for rotaxane synthesis. J Am Chem Soc, 2007, 129: 3500—3501[DOI]

10 Harrison I, Harrison T S. Synthesis of a stable complex of a macrocycle and a threaded chain. J Am Chem Soc, 1967, 89: 5723—5724[DOI]

11 Schill G, Luttringhaus A. The preparation of catena compounds by directed synthesis. Angew Chem Int Ed Engl 1964, 3(8): 546—551[DOI]

12 Rowan S J, Cantrill S J, Stoddart J F. Triphenylphosphonium-stoppered [2]rotaxanes. Org Lett, 1999, 1(1): 129—132[DOI]

13 Chang T, Heiss A M, Cantrill S J, Fyfe M C T, Pease A R, Rowan S J, Stoddart J F, White A J P, Williams D J. Ammonium ion binding with pyridine-containing crown ethers. Org Lett, 2000, 2(19): 2947—2950[DOI]

14 Elizarov A M, Chang T, Chiu S H, Stoddart J F. Self-assembly of dendrimers by slippage. Org Lett, 2002, 4(21): 3565—3568[DOI]

15 Haussmann P C, Khan S I, Stoddart J F. Equilibrating dynamic [2]rotaxanes. J Org Chem, 2007, 72: 6708—6713[DOI]

16 Chang T, Heiss A M, Cantrill S J, Fyfe M C T, Pease A. R, Rowan S J, Stoddart J F, Williams D J. Toward interlocked molecules beyond catenanes and rotaxanes. Org Lett, 2000, 2(19): 2943—2946[DOI]

17 Badjic J D, Ronconi C M, Stoddart J F, Balzani V, Silvi S, Credi A. Operating molecular elevators. J Am Chem Soc, 2006, 128: 1489—1499[DOI]

18 Diederich F, Echegoyen L, Gomez-Lopez M, Kessinger R, Stoddart J F. The self-assembly of fullerene-containing [2]pseudorotaxanes: formation of a supramolecular C60 dimer. J Chem Soc, Perkin Trans, 2 1999, 1577—1586

19 Raymo F M, Stoddart J F. Interlocked macromolecules. Chem Rev, 1999, 99: 1643—1663[DOI]

20 Ashton P R, Chrystal E J, Glink T, Menzer P, Schiavo T S, Spencer C N, Stoddart J F, Tasker P A, White A J P, Williams D J. Molecular meccano. 6. Pseudorotaxanes formed between secondary dialkylammonium salts and crown ethers. Chem Eur J, 1996, 2: 709—728[DOI]

21 Amabilino D B, Stoddart J F. Interlocked and intertwined structures and superstructures. Chem Rev, 1995, 95: 2725—2828[DOI]

22 Cantrill S J, Pease A R, Stoddart J F. A molecular meccano kit. J Chem Soc, Dalton Trans, 2000, 3715—3734

23 Hubin T J, Busch D H. Template routes to interlocked molecular structures and orderly molecular entanglements. Coord Chem Rev, 2000, 200-202: 5—52[DOI]

24 Takata T, Kihara N. Rotaxanes synthesized from crown ethers and sec-ammonium salts. Rev Heteroatom Chem, 2000, 22: 197—218

25 Panova I G, Topchieva I N. Rotaxanes and polyrotaxanes. Their synthesis and the supramolecular devices based on them. Russ Chem Rev, 2001, 70: 23—44[DOI]

26 Schill G, Beckmann W, Vetter W. Statistical syntheses of rotaxanes. Chem Ber, 1980, 113: 941—54[DOI]

27 Schill G, Beckmann W, Schweickert N, Fritz H. Studies on the statistical synthesis of rotaxanes. Chem Ber, 1986, 119: 2647—2655[DOI]

28 Tokunaga Y, Yoshioka M, Nakamura T, Goda T, Nakata R, Kakuchi S, Shimomura Y. Do dibenzo[22-30]crown ethers bind secondary ammonium ions to form pseudorotaxanes? Bull Chem Soc Jpn, 2007, 80: 1377—1382[DOI]

29 Zhang C, Li S, Zhang J, Zhu K, Li N, Huang F. Benzo-21-crown-7/secondary dialkylammonium salt [2]pseudorotaxane- and [2]rotaxane-type threaded structures. Org Lett, 2007, 9(26): 5553—5556[DOI]

30 Huang F, Fronczek F R, Gibson H W. A cryptand/bisparaquat [3] pseudorotaxane by cooperative complexation. J Am Chem Soc, 2003, 125: 9272—9273[DOI]

31 Huang F, Gibson H W, Bryant W S, Nagvekar D S, Fronczek F R. First pseudorotaxane-like [3]complexes based on cryptands and paraquat: self-assembly and crystal structures. J Am Chem Soc, 2003, 125: 9367—9371[DOI]

32 Huang F, Zhou L, Jones J W, Gibson H W, Ashraf-Khorassani M. Formation of dimers of inclusion cryptand/paraquat complexes driven by dipole-dipole and face-to-face *p*-stacking interactions. Chem Commun, 2004, 2670—2671

33 Huang F, Switek K A, Zakharov L N, Fronczek F R, Slebodnick C, Lam M, Golen J A, Bryant W S, Mason P, Rheingold A L, Ashraf-Khorassani M, Gibson H W. Bis(*m*-phenylene)-32-crown-10-based cryptands, powerful hosts for paraquat derivatives. J Org

Chem, 2005, 70: 3231—3241[DOI]
34 Huang F, Guzei I A, Jones J W, Gibson H W. Remarkably improved complexation of a bisparaquat by formation of a pseudocryptand- based [3]pseudorotaxane. Chem Commun, 2005, 1693—1695
35 Huang F, Switek K A, Gibson H W. pH-Controlled assembly and disassembly of a cryptand/paraquat [2]pseudorotaxane. Chem Commun, 2005, 3655—3657
36 Gibson H W, Wang H, Slebodnick C, Merola J, Kassel W S, Rheingold A L. Isomeric 2,6-pyridino-cryptands based on dibenzo-24-crown-8. J Org Chem, 2007, 72: 3381—3393[DOI]
37 Zhang J, Huang F, Li N, Wang H, Gibson H W, Gantzel P, Rheingold A L. Paraquat substituent effect on complexation with a dibenzo-24-crown-8-based cryptand. J Org Chem, 2007, 72: 8935—8938[DOI]
38 Huang F, Slebodnick C, Switek K A, Gibson H W. Inclusion [2]complexes based on the cryptand/diquat recognition motif. Tetrahedron, 2007, 63: 2829—2839[DOI]
39 Huang F, Slebodnick C, Mahan E J, Gibson H W. [3]Pseudorotaxanes based on the cryptand/monopyridinium salt recognition motif. Tetrahedron, 2007, 63: 2875—2881[DOI]
40 Li S, Liu M, Zhang J, Zheng B, Zhang C, Wen X, Li N, Huang F. High-yield preparation of [2]rotaxanes based on the bis(*m*-phenylene)- 32-crown-10-based cryptand/paraquat derivative recognition motif. Org Biomol Chem, 2008, 6: 2103—2107[DOI]
41 Huang F, Zakharov L N, Rheingold A L, Jones J W, Gibson H W. Water assisted formation of a pseudorotaxane and its dimer based on a supramolecular cryptand. Chem Commun, 2003, 2122—2123
42 He C, Shi Z, Zhou Q, Li S, Li N, Huang F. Syntheses of *cis*- and *trans*-dibenzo-30-crown-10 derivatives *via* regioselective routes and their complexations with paraquat and diquat. J Org Chem, 2008, 73: 5872—5880[DOI]
43 Zong Q S, Zhang C, Chen C F, Self-assembly of triptycene-based cylindrical macrotricyclic host with dibenzylammonium ions: construction of dendritic [3]pseudorotaxanes. Org Lett, 2006, 8(9): 1859—1862[DOI]
44 Zhu, X Z, Chen C F. A highly efficient approach to [4]pseudocatenanes by threefold metathesis reactions of a triptycene-based tris[2]pseudorotaxane. J Am Chem Soc, 2005, 127(38): 13158—13159[DOI]
45 Han T, Chen C F. A triptycene-based bis(crown ether) host: complexation with both paraquat derivatives and dibenzylammonium salts. Org Lett, 2006, 8(6): 1069—1072[DOI]
46 Zong Q S, Chen C F. Novel triptycene-based cylindrical macrotricyclic host: synthesis and complexation with paraquat derivatives. Org Lett, 2006, 8(2): 211—214[DOI]
47 Bottari G, Leigh D A, Perez E M. Chiroptical switching in a bistable molecular shuttle. J Am Chem Soc, 2003, 125: 13360—13361[DOI]
48 Wurpel G W H, Brouwer A M, van Stokkum I H M, Farran A, Leigh D A. Enhanced hydrogen bonding induced by optical excitation: unexpected subnanosecond photoinduced dynamics in a peptide-based [2]rotaxane. J Am Chem Soc, 2001, 123(45): 11327—11328[DOI]
49 Cecchet F, Rudolf P, Rapino S, Margotti M, Paolucci F, Baggerman J, Brouwer A M, Kay E R, Wong J K Y, Leigh D A. Structural, electrochemical, and photophysical properties of a molecular shuttle attached to an acid-terminated self-assembled monolayer. J Phys Chem B, 2004, 108: 15192—15199[DOI]
50 Fioravanti G, Haraszkiewicz N, Kay E R, Mendoza S M, Bruno C, Marcaccio M, Wiering P G, Paolucci F, Rudolf P, Brouwer A M, Leigh D A. Three state redox-active molecular shuttle that switches in solution and on a surface. J Am Chem Soc, 2008, 130: 2593—2601[DOI]
51 Zhou W D, Li J B, He X R, Li C H, Lv J, Li Y L, Wang S, Liu H B, Zhu D B. A molecular shuttle for driving a multilevel fluorescence switch. Chem Eur J, 2008, 14: 754—763[DOI]
52 Sasabe H, Ikeshita K, Rajkumar G A, Watanabe N, Kihara N, Furusho Y, Mizuno K, Ogawa A, Takata T. Synthesis of [60]fullerene-functionalized rotaxanes. Tetrahedron, 2006, 62(9): 1988—1997[DOI]
53 Ogino H. Relatively high-yield syntheses of rotaxanes. Syntheses and properties of compounds consisting of cyclodextrins threaded by α, γ-diaminoalkanes coordinated to cobalt(Ⅲ) complexes. J Am Chem Soc, 1981, 103(5): 1303—1304[DOI]
54 Ogino H, Ohata K. Syntheses and properties of rotaxane complexes. 2.′rotaxanes consisting of α- or β-cyclodextrin threaded by (μ-α,ω-diaminoalkane) bis[chlorobis(ethylenediamine)cobalt(Ⅲ)] complexes. Inorg Chem, 1984, 23: 3312—3316[DOI]
55 Yamanari K, Shimura Y. Stereoselective formation of rotaxanes composed of polymethylenebridged dinuclear cobalt(Ⅲ) complexes and α- or β-cyclodextrin. Bull Chem Soc Jpn, 1983, 56: 2283—2289[DOI]
56 Yamanari K, Shimura Y. Stereoselective formation of rotaxanes composed of polymethylene-bridged dinuclear cobalt(Ⅲ) complexes and α-cyclodextrin. II. Bull Chem Soc Jpn, 1984, 57: 1596—1603[DOI]

57 Steinbrunn M B, Wenz G. Synthesis of water-soluble inclusion compounds from polyamides and cyclodextrins by solid-state polycondensation. Angew Chem Int Ed Engl, 1996, 35(18): 2139—2141[DOI]
58 Manka J S, Lawrence D S. Template-driven self-assembly of a porphyrin-containing supramolecular complex. J Am Chem Soc, 1990, 112: 2440—2442[DOI]
59 Rao T V S, Lawrence D S. Self-assembly of a threaded molecular loop. J Am Chem Soc, 1990, 112: 3614—3615[DOI]
60 Isnin R, Kaifer A E. A new approach to cyclodextrin based rotaxanes. Pure Appl Chem, 1993, 65(3): 495—498[DOI]
61 Seiler M, Duerr H, Willner I, Joselevich E, Doron A, Stoddart J F. Photoinduced electron transfer in supramolecular assemblies composed of dialkoxybenzene-tethered ruthenium(II) trisbipyridine and bipyridinium salts. J Am Chem Soc, 1994, 116: 3399—3404[DOI]
62 Kawaguchi Y, Harada A. An electric trap: a new method for entrapping cyclodextrin in a rotaxane structure. J Am Chem Soc, 2000, 122: 3797—3798[DOI]
63 Onagi H, Blake C J, Easton C J, Lincoln S F. Installation of a ratchet tooth and pawl to restrict rotation in a cyclodextrin rotaxane. Chem Eur J, 2003, 9(24): 5978—5988[DOI]
64 Liu Y, Yang Z X, Chen Y. Syntheses and self-assembly behaviors of the azobenzenyl modified-cyclodextrins isomers. J Org Chem, 2008, 73: 5298—5304[DOI]
65 Nishimura D, Oshikiri T, Takashima Y, Hashidzume A, Yamaguchi H, Harada A. Relative rotational motion between α-cyclodextrin derivatives and a stiff axle molecule. J Org Chem 2008, 73: 2496—2502[DOI]
66 Fujimoto T, Sakata Y, Kaneda T. The first janus [2]rotaxane. Chem Commun, 2000, 2143—2144
67 Fujimoto T, Nakamura A, Inoue Y, Sakata Y, Kaneda T. Photoswitching of the association of a permethylated α-cyclodextrin-azobenzene dyad forming a janus [2]pseudorotaxane. Tetrahedron Lett, 2001, 42(45): 7987—7989[DOI]
68 Oshikiri T, Takashima Y, Yamaguchi H, Harada A. Kinetic control of threading of cyclodextrins onto axle molecules. J Am Chem Soc, 2005, 127: 12186—12187[DOI]
69 Miyauchi M, Hoshino T, Yamaguchi H, Kamitori S, Harada A. A [2]rotaxane capped by a cyclodextrin and a guest: formation of supramolecular [2]rotaxane polymer. J Am Chem Soc, 2005, 127: 2034—2035[DOI]
70 Klotz E J F, Claridge T D W, Anderson H L. Homo- and hetero-[3]rotaxanes with two π-systems clasped in a single macrocycle. J Am Chem Soc, 2006, 128: 15374—15375[DOI]
71 Yang C, Ko Y H, Selvapalam N, Origane Y, Mori T, Wada T, Kim K, Inoue Y. Dynamic switching between single-and double-axial rotaxanes manipulated by charge and bulkiness of axle termini. Org Lett, 2007, 9(23): 4789—4792[DOI]
72 Stanier C A, Alderman S J, Claridge T D W, Anderson H L. Unidirectional photoinduced shuttling in a rotaxane with a symmetric stilbene dumbbell. Angew Chem Int Ed, 2002, 41(10): 1769—1772[DOI]
73 Wang Q C, Qu D H, Ren J, Chen K C, Tian H. A lockable light-driven molecular shuttle with a fluorescent signal. Angew Chem, 2004, 116: 2715—2719[DOI]
74 Jon S Y, Ko Y H, Park S H, Kim H-J, Kim K. A facile, stereoselective [2+2] photoreaction mediated by cucurbit[8]uril. Chem Commun, 2001, 1938—1939
75 Ko Y H, Kim K, Kang J-K, Chun H, Lee J W, Sakamoto S, Yamaguchi K, Fettinger J C, Kim K. Designed self-assembly of molecular necklaces using host-stabilized charge-transfer interactions. J Am Chem Soc, 2004, 126: 1932—1933[DOI]
76 Lee J W, Samal S, Selvapalam N, Kim H-J, Kim K. Cucurbituril homologues and derivatives: New opportunities in supramolecular chemistry. Acc Chem Res, 2003, 36: 621—630[DOI]
77 Liu Y, Li X Y, Zhang H Y, Li C J, Ding F. Cyclodextrin-driven movement of cucurbit[7]uril. J Org Chem 2007, 72: 3640—3645[DOI]
78 Chambron J C, Harriman A, Heitz V, Sauvage J P. Ultrafast photoinduced electron transfer between porphyrinic subunits within a bis(porphyrin)-stoppered rotaxane. J Am Chem Soc, 1993, 115: 6109—6114[DOI]
79 Chambron J C, Harriman A, Heitz V, Sauvage J P. Effect of the spacer moiety on the rates of electron transfer within bis-porphyrin-stoppered rotaxanes. J Am Chem Soc, 1993, 115: 7419—7425[DOI]
80 Amabilino D B, Sauvage J P. A transition metal ion assembled catenane bearing linearly-arranged donor and acceptor porphyrins. Chem Commun, 1996, 2441—2442
81 Linke M, Chambron J-C, Heitz V, Sauvage J-P. Electron transfer between mechanically linked porphyrins in a [2]rotaxane. J Am Chem Soc, 1997, 119: 11329—11330[DOI]
82 Andersson M, Linke M, Chambron J-C, Davidsson J, Heitz V, Sauvage J-P, Hammarstrom L. Porphyrin-containing [2]-rotaxanes: metal coordination enhanced superexchange electron transfer between noncovalently linked chromophores. J Am Chem Soc, 2000,

122: 3526—3527[DOI]
83 Linke M, Chambron J-C, Heitz V, Sauvage J-P, Semetey V. Complete rearrangement of a multi-porphyrinic rotaxane by metallation-demetallation of the central coordination site. Chem Commun, 1998, 2469—2470
84 Linke M, Chambron J-C, Heitz V, Sauvage J-P, Encinas S, Barigelletti F, Flamigni L. Multiporphyrinic rotaxanes: control of intramolecular electron transfer rate by steering the mutual arrangement of the chromophores. J Am Chem Soc, 2000, 122(48): 11834—11844[DOI]
85 Jime´nez M C, Dietrich-Buchecker C, Sauvage J-P. Towards synthetic molecular muscles: contraction and stretching of a linear rotaxane dimer. Angew Chem Int Ed, 2000, 39(18): 3284—3287[DOI]
86 Poleschak I, Kern J-M Sauvage J-P. A copper-complexed rotaxane in motion: Pirouetting of the ring on the millisecond timescale. Chem Commun, 2004, 474—476
87 Jeppesen J O, Perkins J, Becher J, Stoddart J F. Self-assembly of an amphiphilic [2]rotaxane incorporating a tetrathiafulvalene unit. Org Lett, 2000, 2(23): 3547—3550[DOI]
88 Brough B, Northrop B H, Schmidt J J, Tseng H-R, Houk K N, Stoddart J F, Ho C-M. Evaluation of synthetic linear motor-molecule actuation energetics. PNAS, 2006, 103: 8583—8588[DOI]
89 Tseng H-R, Vignon S A, Celestre P C, Perkins J, Jeppesen J O, Fabio A D, Ballardini R, Gandolfi M T, Venturi M, Balzani V, Stoddart J F. Redox-controllable amphiphilic [2]rotaxanes. Chem Eur J, 2004, 10(1): 155—172[DOI]
90 Mendes P M, Lu W, Tseng H-R, Shinder S, Iijima T, Miyaji M, Knobler C M, Stoddart J F. A soliton phenomenon in langmuir monolayers of amphiphilic bistable rotaxanes. J Phys Chem B, 2006, 110 (9): 3845—3848[DOI]
91 Jeppesen J O, Perkins J, Becher J, Stoddart J F. Slow shuttling in an amphiphilic bistable [2]rotaxane incorporating a tetrathiafulvalene. Angew Chem, 2001, 113(7): 1256—1261[DOI]
92 Jeppesen J O, Nielsen K A, Perkins J, Vignon S A, Fabio A D, Ballardini R, Gandolfi M. T, Venturi M, Balzani V, Becher J, Stoddart J F. Amphiphilic bistable rotaxanes. Chem Eur J, 2003, 9: 2982—3007[DOI]
93 Ikeda T, Aprahamian I, Stoddart J F. Blue-colored donor-acceptor [2]rotaxane. Org Lett, 2007, 9(8): 1481—1484[DOI]
94 Ballardini R, Balzani V, Credi A, Gandolfi M T, Langford S J, Menzer S, Prodi L, Stoddart J F, Venturi M, Williams D J. Simple molecular machines: chemically driven unthreading and rethreading of a [2]pseudorotaxane. Angew Chem Int Ed Engl, 1996, 35(9): 978—981[DOI]
95 Iijima T, Vignon S A, Tseng H-R, Jarrosson T, Sanders J K M, Marchioni F, Venturi M, Apostoli E, Balzani V, Stoddart J F. Controllable donor-acceptor neutral [2]rotaxanes. Chem Eur J, 2004, 10: 6375—6392[DOI]
96 Dichtel W R, Miljanic O S, Spruell J M, Heath J R, Stoddart J F. Efficient templated synthesis of donor-acceptor rotaxanes using click chemistry. J Am Chem Soc, 2006, 128: 10388—10390[DOI]

Recent research progresses of pseudorotaxanes and rotaxanes

ZHAI ChunXi & HUANG FeiHe*

Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract: Pseudorotaxane and rotaxane is a very active research field in supramolecular chemistry. Their unique structures determine that pseudorotaxanes and rotaxanes have great potential applications in the preparation of functional nano materials and molecular machines. Therefore, the studies on them are attracting attentions of chemists. According to the difference in the main driving forces for the threading, pseudorotaxanes and rotaxanes can be divided into seven types: statistical threading, chemical conversion, hydrogen bonding, hydrophilic-hydrophobic interaction, metal-ligand complexation, π-π stacking and charge transfer, and others. In this review, recent progresses in the synthesis and applications of these seven types of pseudorotaxanes and rotaxanes will be discussed.

Keywords: pseudorotaxane, rotaxane, inclusion complex, crown ether, threaded structure