综合评述

基于 24-冠-8 大环化合物构筑的人工分子器件和分子机器

张志君，张衡益，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 简要阐述了分子器件和分子机器的相关概念，按照调控方式分类综述了基于 24-冠-8 的准轮烷、轮烷和索烃大环化合物构筑的分子器件和分子机器等在超分子领域的研究进展，并展望了其研究前景.

关键词 24-冠-8；准轮烷；轮烷；索烃；分子器件；分子机器
中图分类号 O641.3 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2011)09-1913-15

为了实现新技术革命，人们一直致力于器件和机器的微型化. 对于人工分子器件和分子机器的研究逐渐被人们所重视. 该领域研究中提出的“从下至上”的构建途径，为纳米技术的创新做出了重要贡献. 许多人工分子器件和机器的设想源于自然界，但大多数自然界中的系统过于复杂，因此需要设计精巧的体系模仿这些功能并加以改进. 分子器件被定义为能够利用输入的能量来实现某种功能，分子机器则被定义为一种能够在外界刺激下实现运动功能的器件[1~3].

互锁分子如准轮烷、轮烷和索烃[4~10]常被用作构筑分子器件和机器的最有效平台. 轮烷和索烃主要由相互交织的环/轴或环/环组成，通过外界刺激，分子内各组分之间可以实现相对运动，如环绕或穿梭. 准轮烷也具有滑入滑出的动态特性，因此也在该领域具有一定的应用.

24-冠-8 能够键合有机阳离子客体，因此常被用作互锁分子中的环状组分. 基于 24-冠-8 的双环[11~14]、三环[15~17]及分子笼状主体[18~21]均已有报道. 相应的客体如二级胺[22~24]、二吡啶乙烷[25]、*N*-苄基苯胺[26]和双苯并咪唑[27,28]阳离子均已合成并详细研究. 其它含有正电荷的单元也基于 24-冠-8 的互锁体系，作为该类大环的一个次级键合位点. 24-冠-8 及其相应客体之间的键合常数可维持其络合物在非极性溶剂中的稳定存在，从而有利于通过化学合成方法构筑互锁分子. 通过化学输入及光化学或电化学控制等手段，可以在该类体系中实现 24-冠-8 大环同其相应组分之间的相对运动.

1 基于 24-冠-8 准轮烷的分子器件和机器

准轮烷的运动模式主要是通过开关体系内组分之间的非共价相互作用所引起的穿梭/脱梭运动.

1.1 酸碱/阴离子调控

二苯并 24-冠-8(DB24C8)与二级胺客体在弱极性有机溶剂中具有较高的键合常数，可以形成稳定的准轮烷(在 $CDCl_3$ 中 $K_a = 27000\ L/mol$，在 CD_3CN 中，$K_a = 420\ L/mol$)[22]. 加入碱可以使轴分子上的 NH_2^+ 中心脱去一个质子，使环与该位点之间的氢键和静电相互作用被关闭，导致轴组分从 24-冠-8 大环中脱出. 加入合适的酸可使胺中心重新酸化，恢复准轮烷结构. 这个过程可以通过加入酸碱循环多次. 因此可将上述例子作为一个简单的超分子水平上构筑的分子机器模型.

(9-蒽甲基)甲胺六氟磷酸盐([1-H]$^+$)和 DB24C8 能够形成稳定的准轮烷结构[29]. 在该络合物中，DB24C8 的荧光被猝灭，这是由于从冠醚儿茶酚环到客体蒽单元的能量转移造成的. 加入碱后，主体的荧光得到恢复，而客体蒽单元发出的被敏化的荧光消失，说明准轮烷被解离. 加入酸后能够重新

收稿日期：2011-03-31.
基金项目：国家自然科学基金(批准号：20932004 和 20972077)资助.
联系人简介：刘 育，男，博士，教授，博士生导师，主要从事超分子化学研究. E-mail：yuliu@nankai.edu.cn

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

恢复准轮烷结构(图1). 该性质能够被用于调控三重互穿结构中的多价相互作用[15]. 苄基苯胺类客体也有类似的酸碱调控性质[26].

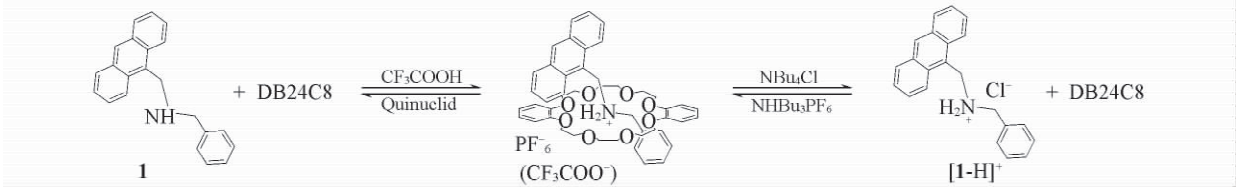


Fig. 1 Chemical controlled dethreading and rethreading of the [2] pseudorotaxane[30]

穿梭/脱梭运动可以通过阴离子进行调控(图1)[30]. 加入四丁基氯化铵能够使该络合物解离，因为氯离子能够以离子对的形式紧密键合在胺的中心. 而加入三丁基六氟磷酸氢铵则可以恢复该准轮烷结构，这是由于三丁基氢铵阳离子与氯离子的键合能力很强，该过程可以循环多次并表现出相似的光谱变化. 可视作在外界化学刺激调控下的可逆荧光开关.

双苯并咪唑客体(2)也可以实现酸碱驱动的穿梭/脱梭运动(图2)[28].

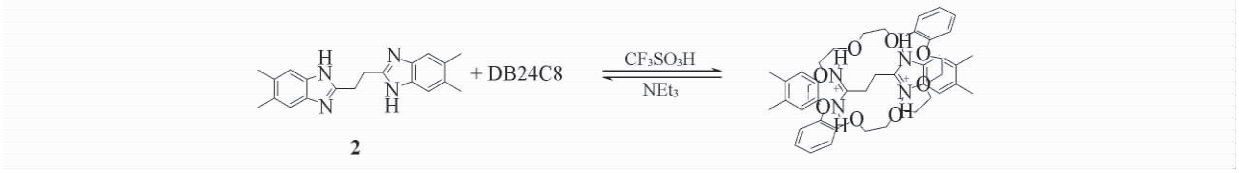


Fig. 2 Acid/base controlled dethreading and rethreading of the [2] pseudorotaxane containing bis(benzimidazole) cations axles[28]

二吡啶乙烷阳离子[25]作为另一类24-冠-8的重要客体，已被广泛用于构筑各种互锁分子研究. 通过客体分子内*N*,*N*-二甲基苯胺基团和4位吡啶环之间的分子内电荷转移(ICT)作用来控制准轮烷的穿梭/脱梭运动(图3). 客体3^{2+}同大环键合的能力很弱，因为其共振结构增加了吡啶环上的电子云密度，同时降低了轴分子形成氢键的能力. 加入合适的路易斯酸能够关闭ICT作用，恢复4^{4+}结构.

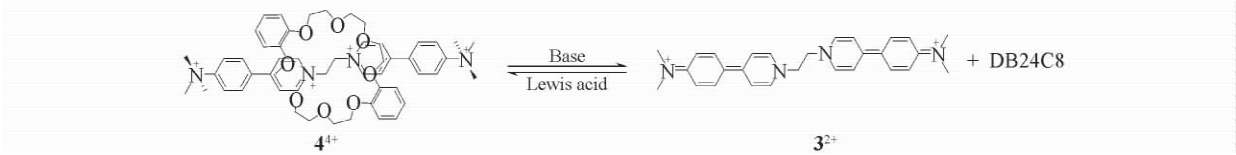


Fig. 3 pH-driven dethreading and rethreading of the [2] pseudorotaxane[25]

文献[31]报道了一个酸碱调控的生色分子开关[31]. 在酸碱调控下，轴分子5^{2+}能在不同的大环之间穿梭(图4). 通过紫外-可见光谱和一维核磁氢谱可以发现，当2种大环和轴组分在溶液中混合时，相比于DB24C8，二氨基冠醚主体**6**对客体分子有较强的键合能力. 在440 nm处的电荷转移(CT)吸收使溶液显红色，但在加入20倍酸后，溶液变为黄色. 这是由于酸化主体**6**上的氨基和客体分子上的吡

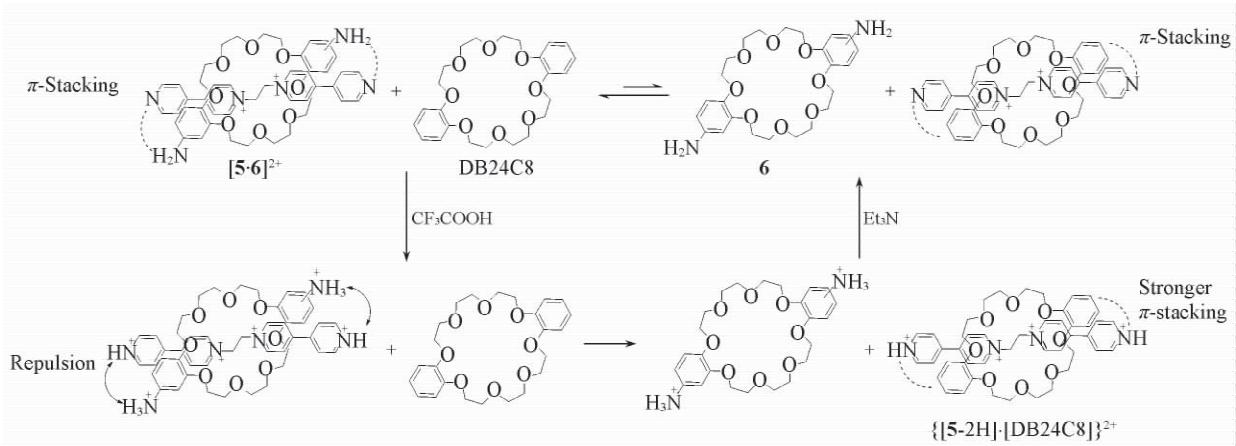


Fig. 4 Acid/base controlled dethreading and rethreading of the [2] pseudorotaxane[31]

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

啶之间的静电排斥作用使准轮烷 [5·6]$^{2+}$ 发生解离，但同时加强了 DB24C8 同客体分子之间的 C—H…O 氢键和 π-π 堆积作用，从而明显提高了准轮烷{[5-2H]·[DB24C8]}$^{2+}$的稳定性. 这就使得轴分子从一个大环转移到了另一个大环. 加入三丁胺可以使该过程恢复到初始状态. 通过微量热滴定实验研究了该过程的热力学起源. 若将酸碱定义为输入，该过程可被描述为 3 种 INHIBIT(INH) 门.

通过双 24-冠-8 主体(7) 和双二级胺盐([8-2H]$^{2+}$) 可以构筑一个双插销-插座系统(图 5) [13]. 选择适当的刚性桥链(主体的蒽和客体的萘酰亚胺结构) 能够有效地提高主-客体之间的互补性并优化其多价作用，从而获得较高的键合常数. 可以通过核磁共振谱、紫外-可见光谱和质谱研究主客体间强的多价相互作用. 加入三丁胺可以解离该体系，再加入三氟乙酸则该体系恢复. 主体在溶液状态下易氧化，是一种自敏化氧化，其中被修饰的蒽基团在被激发的情况下作为光敏剂. 而加入客体后，主体能够被有效地保护，从而极大地延缓光氧化的速率. 由于主客体之间强的键合能力，使激发态的蒽将能量以光诱导电子转移(PET) 的形式传递给客体上的萘酰亚胺单元. 通过加入过量的碱，使主体释放，发生光氧化反应. 因此 [7·8-2H]$^{2+}$可作为一种酸碱可控的分子盾牌. 如果将荧光作为输出信号，而碱、酸、可见光和氧气作为输入信号，可以构筑一种输入序列识别的与非门(NAND) 逻辑门，用于具有报警功能的分子键盘锁.

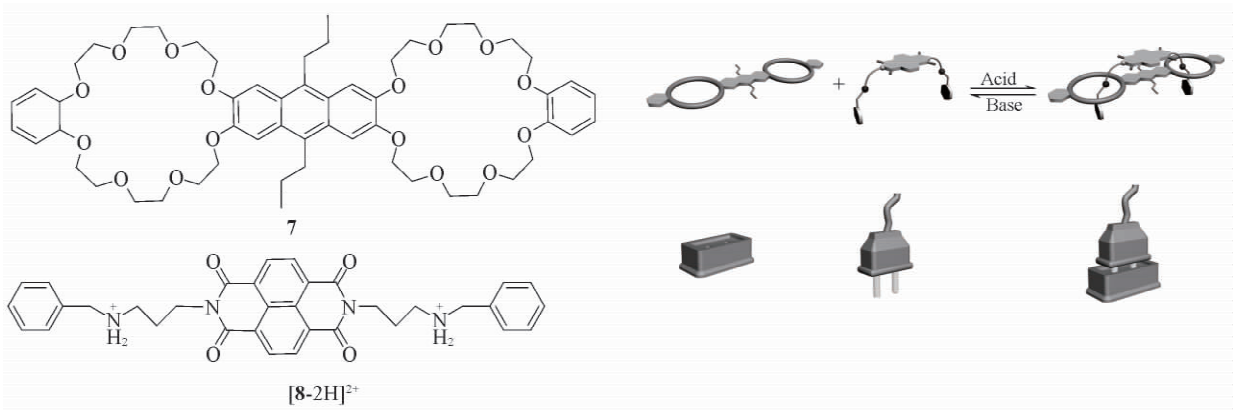


Fig. 5　Double plug-socket system [13]

一例超分子电缆 [32] 作为早期工作 [33] 的延续而被报道. 作者选取 9^{2+}， [10-H]$^{+}$和 11^{2+}进行研究，以实现模仿宏观电缆的功能. 在该体系中，9^{2+}含有 1 个 [Ru(bpy)$_3$]$^{2+}$单元(bpy = 2，2′-联吡啶) 作为电子给体; 1 个 DB24C8 作为插孔; [10-H]$^{+}$作为一个重要的连接器 [34]，含有 1 个二级胺作为插销，同时含有 1 个 36-冠-10 大环用于与第三组分连接; 第三组分是 1 个修饰的紫晶分子 11^{2+}，用于插入 36-冠-10 大环. 实验发现，通过加入 DB24C8 或碱，可以解除 [10-H]$^{+}$的自络合态，空出的 36-冠-10 空腔可以用于键合客体 11^{2+}. 当在溶液中混合三组分时，可以实现自组装三联体的构筑(图 6) . 通过一系

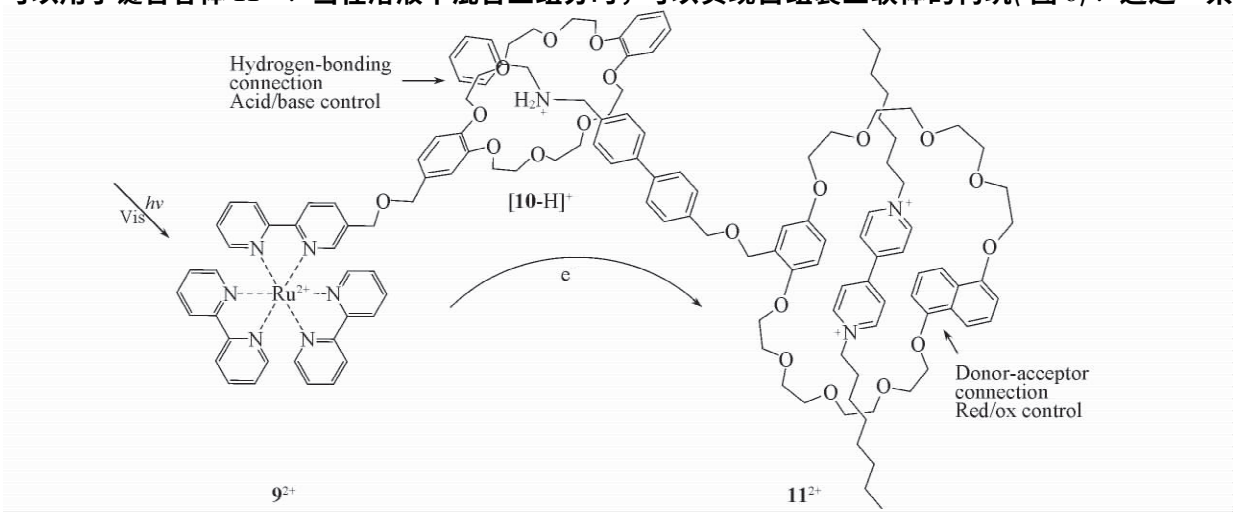


Fig. 6　Schematic representation of photoinduced electron flow in the molecular extension cable [32 ~ 34]

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

列光物理实验发现，当激发 9^{2+} 的钌单元时，通过瞬态吸收光谱可以直接观察到 11^{+} 的单还原态，说明该体系可以实现在激发态下的电子传递. 利用这 2 个插销-插座组合的不同特性，该系统能够分别独立地在酸碱或氧化还原刺激下可逆地解离.

Feringa 等[35] 将光驱动分子马达与 24-冠-8 大环及二级胺单元结合，获得酸碱可控的具有穿梭/脱梭运动功能的[1]准轮烷([12-H]$^{+}$)(图 7). 在非质子性溶剂中，该体系形成分子内自络合状态，此时马达单元的旋转运动因大环和二级胺的相互作用而受阻. 通过一维核磁和低温紫外-可见光谱进行光化学实验可以确认该“锁定”状态. 而通过加入适当的碱得到中性的 12，可以解除自络合状态，分子马达的功能得以恢复，从而实现“解锁”状态.

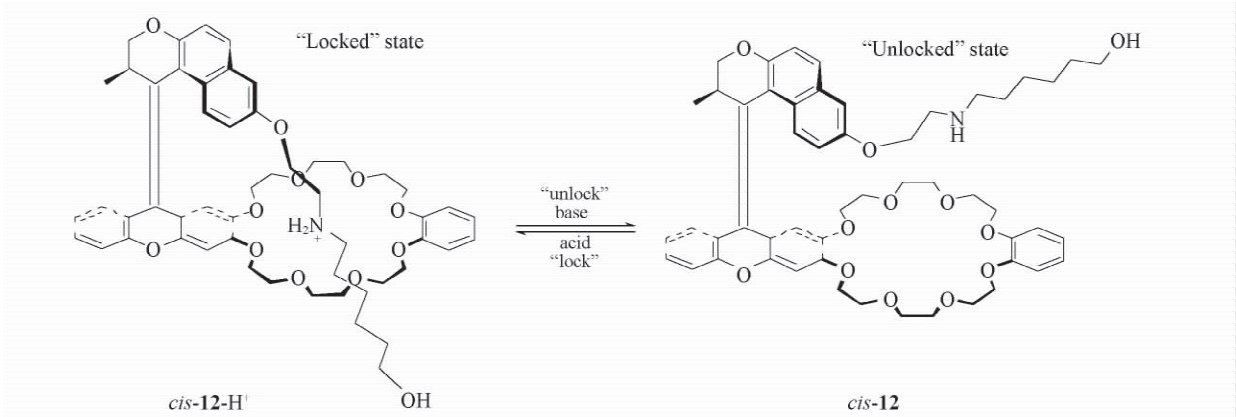


Fig. 7 Lockable light-driven molecular motor based on the acid/base controlled dethreading and rethreading of the [1] pseudorotaxane[35]

1.2 电化学调控

当体系内存在电活性中心时，利用电化学方法可以方便地控制和监测体系内的分子间运动. 一个有代表性的关于电化学控制准轮烷穿梭/脱梭运动的例子如图 8 所示[36]. 轴分子 13^{4+} 可穿过 DB24C8 的空腔形成稳定的准轮烷. 对比轮烷和准轮烷的循环伏安图可以发现，准轮烷能够被解离是由于当通过电化学方法插入一个电子后，削弱了轴和大环之间的氢键及 $N^{+}\cdots O$ 相互作用. 移除这一电子又可以恢复该配合物结构.

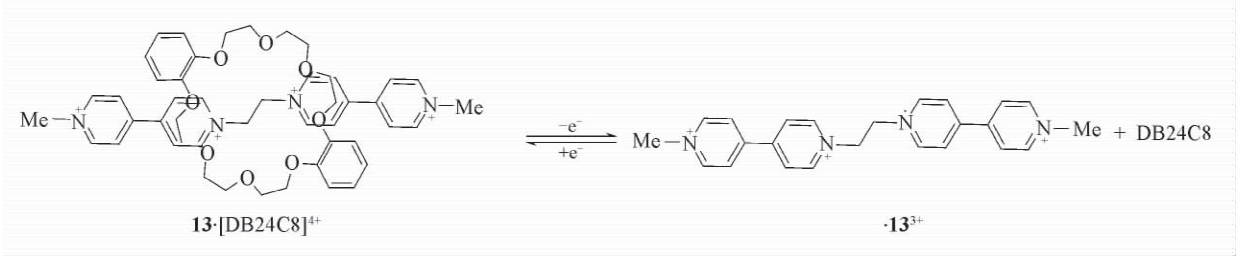


Fig. 8 Electrochemical controlled dethreading and rethreading of the [2] pseudorotaxane[36]

1.3 光和热调控

光也可作为一种刺激用于控制准轮烷穿梭/脱梭的运动速度. 例如一个含有双蒽的大环 14 通过光诱导二聚变成较小的环 15，加热之后又可以恢复[37]. 小环的尺寸相当于 24-冠-8，可以与二级胺形成稳定的准轮烷. 通过一维核磁实验发现，开环状态的 14 也可以键合二级胺客体，但键合和游离态之间是快交换，其速率大于核磁的时间尺度. 而光激发之后得到小环 15，可以与二级胺客体形成慢交换的络合平衡(图 9)，使络合态和游离态通过核磁谱得以鉴别.

Horie 等[38] 关于热致变色开关的报道发现，在该 24-冠-8 准轮烷单晶中存在轴组分的旋转运动，在不同的温度下光学各向异性可以发生动态变化.

1.4 金属离子调控

Loeb 等[39] 报道了一个含有二吡啶乙烷位点并连接三联吡啶配体的轴分子 16^{3+}，当其与银离子配

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

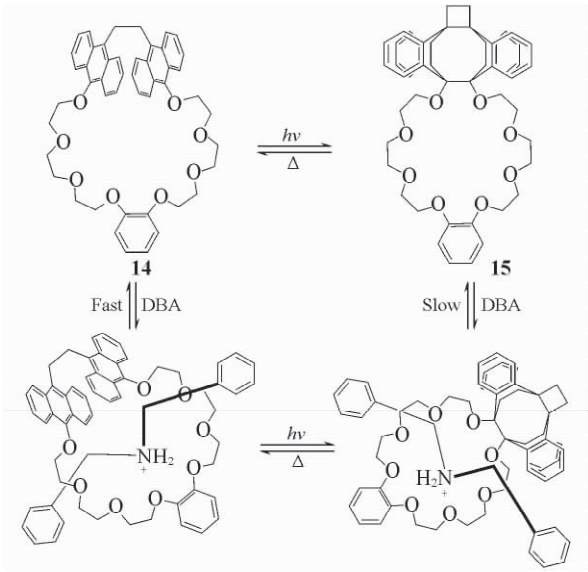


Fig. 9　Controllable switching between fast and slow threadings in pseudorotaxane [37]

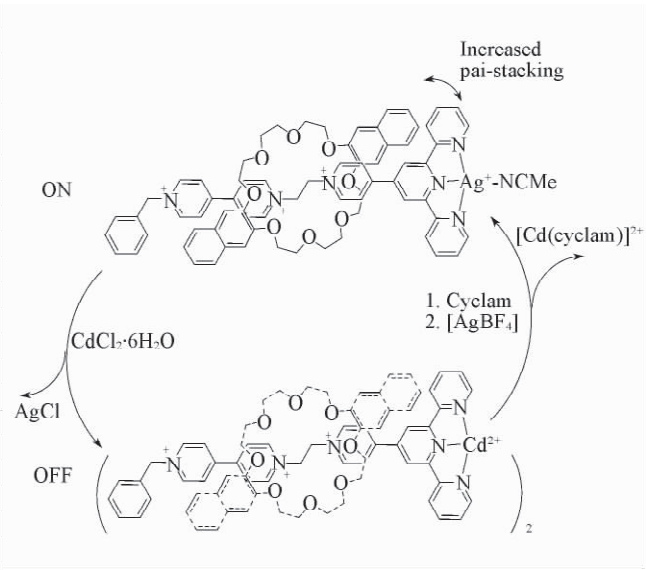


Fig. 10　Switching cycle of ON/OFF state of pseudorotaxane [39]

位时形成四方平面型配合物 $[Ag(MeCN)(\mathbf{16})]^{4+}$，该客体与二萘并 24-冠-8 的键合常数约为 1400 L/mol，这是由于配体和萘环之间的 π-π 堆积作用增强所致. 但加入半倍量的 $CdCl_2 \cdot 6H_2O$ 导致银离子以 AgCl 形式沉淀，从而使客体与镉离子配位形成双配体的八面体型配合物，对主体的键合常数降低为 497 L/mol，这是立体位阻的增大所致. 加入 1,4,8,11-四氮杂环十四烷除去镉离子可以实现一个循环. 如果设定阈值 $K_a > 1300$ L/mol 和 $K_a < 600$ L/mol 分别定义为 ON 和 OFF 态，即可实现配位构象控制的准轮烷穿梭运动(图 10).

钠和钾离子可用作竞争性客体解离准轮烷. 利用上述性质构筑了一个可逆的稀土荧光开关(图 11) [40]. 主体化合物含有一个 24-冠-8 大环并连有吡啶 2,6-二羧酸配体，主体与铽离子形成稳定的 3∶1 型配合物 $[Tb \cdot \mathbf{17}_3]^{3+}$. 同时，该配合物能够通过 3 个 24-冠-8 大环键合含有二茂铁的二级胺客体. 当加入 3 倍量的二茂铁客体 $\mathbf{18}^+$ 时，配合物在 544 nm 处的荧光被猝灭约 94%. 这是由于从二茂铁基团到吡啶二羧酸基团发生分子内 PET 过程. 此外，当加入六氟磷酸钾时可替换出二茂铁客体，使荧光恢复. 再加入 18-冠-6 又可以重新猝灭荧光. 该过程可以重复数次.

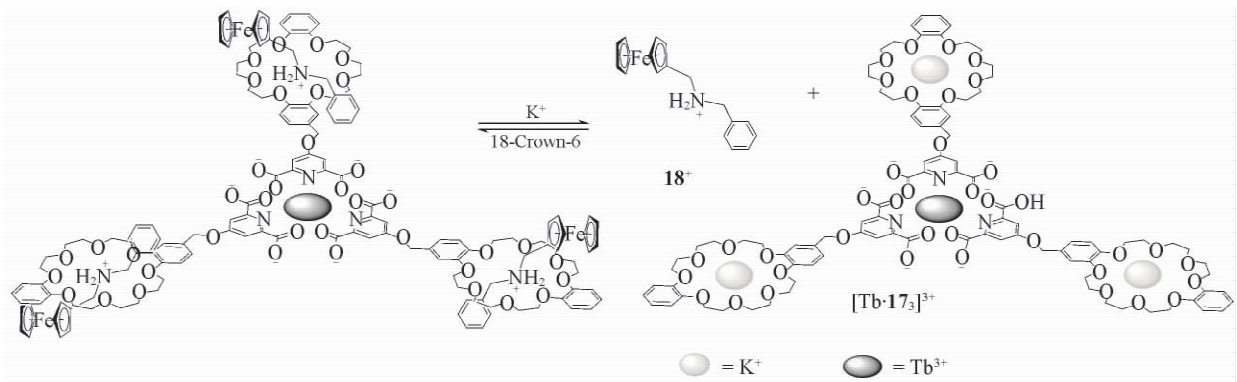


Fig. 11　Schematic representation of the presumed coordination mode for the $[Tb \cdot \mathbf{17}_3 \cdot \mathbf{18}_3]$ system [40]

1.5　多重输入调控

Stoddart 等 [41,42] 将 24-冠-8 准轮烷的开关性质与纳米系统相结合，构筑了一种超分子纳米阀并讨论了多种可控释放荧光分子的方法(图 12). 通过将含有萘单元的二级胺位点连接在介孔硅 MCM-41 上，可以引入 DB24C8 大环作为“看门人”来防止荧光分子的释放. 开门的方法有两种：(1) 加入合适的碱破坏环状分子与二级胺位点之间的氢键作用；(2) 使用氟代二级胺或适当的金属离子作为竞争客体. 通过比较发现，第一种方法中有机碱的体积会明显影响释放速率. 在第二种方法即竞争键合方法

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

中，有机客体的效率较低，这是因为有机客体与原客体之间的键合能力相似. 而当使用无机离子作为竞争试剂时，释放速率主要依赖于金属离子半径.

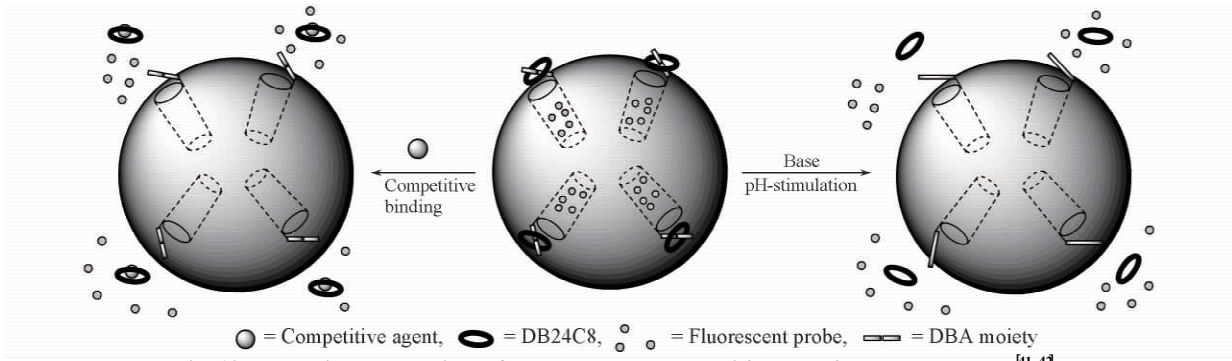


Fig. 12 Working mechanism of nanovalves based on 24-crown-8 pseudorotaxane [41,42]

2 基于 24-冠-8 轮烷和索烃的分子器件和机器

由于 24-冠-8 的机械互锁分子具有可调控的性质而用作构筑分子尺度的纳米机器原型，如分子梭、分子肌肉和分子升降机等. 其分子内部各组分之间相对运动的方式包括大环沿轴分子径向的穿梭及围绕轴分子的旋转运动.

2.1 酸碱调控

基于含有 24-冠-8 环分子、二级胺和 4,4-联吡啶位点为轴组分的 [2] 轮烷 $[19\text{-H}]^{3+}$. Stoddart 等[43,44] 构筑了一个简单的酸碱驱动的分子梭. 通过核磁共振实验发现，在初始状态下 24-冠-8 大环倾向于键合在二级胺位点. 通过加入三丁胺使胺中心脱质子化，使大环移动到联吡啶位点. 通过循环加入酸碱，该过程可以重复多次(图 13). 并可通过电化学和光物理技术监测.

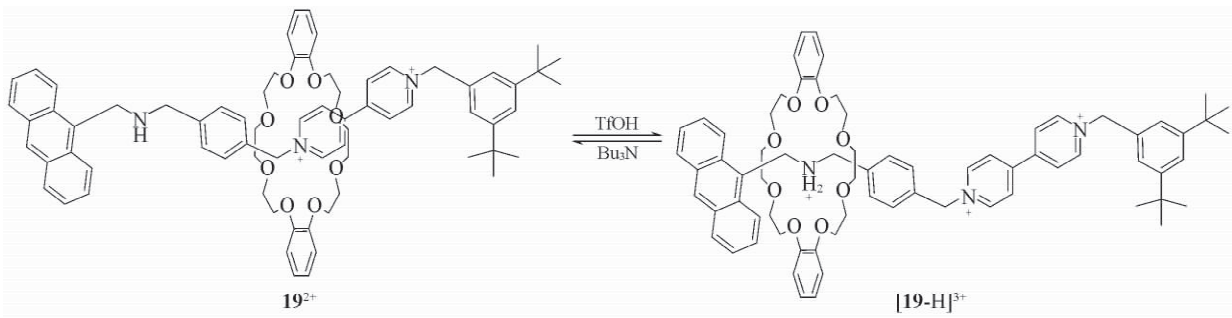


Fig. 13 Acid-base driven molecular shuttle based on $[19\text{-H}]^{3+}/19^{2+}$ [43,44]

最近，该分子梭及其轴组分被制成 Langmuir 膜及 Langmuir-Blodgett(LB) 多层膜[45]. 通过将带正电荷化合物静电吸附到两亲性磷脂阴离子上制得单层膜. 将单层膜转移到固体基质上即构成 LB 膜. 研究发现，当 LB 膜循环暴露于 NH_3 气和 HCl 气体下时会产生可逆响应. 但这种有趣的响应主要是由于通过正电荷单元的质子化-脱质子化而导致膜的重组，而不是由于环的穿梭运动. 实验发现，只含有客体分子的 LB 膜也有类似的现象. 另一个含有 DB24C8 连接杯芳烃衍生物的大环和轴状组分的超分子体系[46] 也有类似现象. 该体系可以实现两种开关过程：24-冠-8 大环在 2 个不同位点之间的穿梭及杯芳烃衍生物对钾离子的络合和解离过程.

分子梭 $[20\text{-H}]^{3+}/20^{2+}$ 是将第二个位点换成二吡啶乙烷位点，该位点对大环有较弱的键合常数[47](图 14). 该轮烷也表现出酸碱控制的可逆穿梭运动，通过核磁共振实验表征. 除了酸碱切换，Elizarov 等[47] 研究了溶剂依赖的穿梭过程. 使用 $CDCl_3$ 作溶剂，轮烷 $[20\text{-H}]^{3+}$ 的一维核磁谱简单而且易于分辨，只存在一种异构体即大环键合在二级胺位点；但当以 CD_3CN 为溶剂时出现了另一种异构体即大环键合在二吡啶乙烷位点上. 这种现象是由于 DB24C8 对二级胺客体在 $CDCl_3$ 中的键合常数(K_a = 27000 L/mol) 比在 CD_3CN 中(K_a = 420 L/mol) 高. 当溶剂换成乙腈时，二级胺位点不能完全吸引大环键合.

Loeb 等[48] 以含有二吡啶乙烷和苄基苯胺 2 个位点的轴和大环构筑了类似的分子梭(图 15). 苄基

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

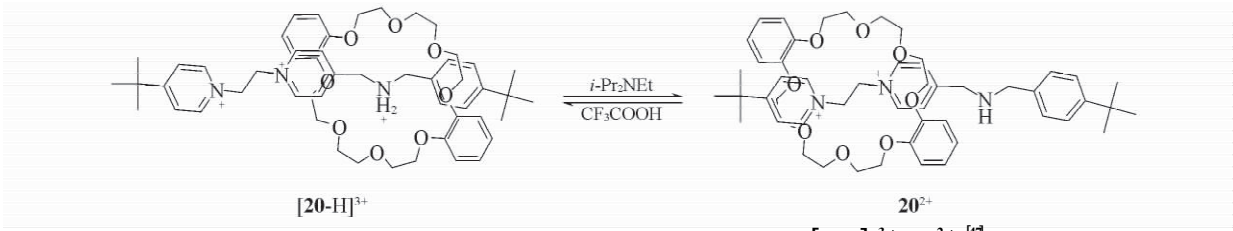


Fig. 14　Acid-base driven molecular shuttle based on [20-H]$^{3+}$/20^{2+} [47]

苯胺[26]单元同时表现出二吡啶乙烷和二级胺的特性. 在外界刺激下，该轮烷也能实现在 2 个位点之间的往复运动. 此外，在轴分子上含有的 4-吡啶盐苯胺单元可以作为生色基团表现出 ICT 现象. 通过质子化和脱质子化，直接由溶液的颜色变化观察切换过程. 这是一种简便的观察穿梭运动的方法.

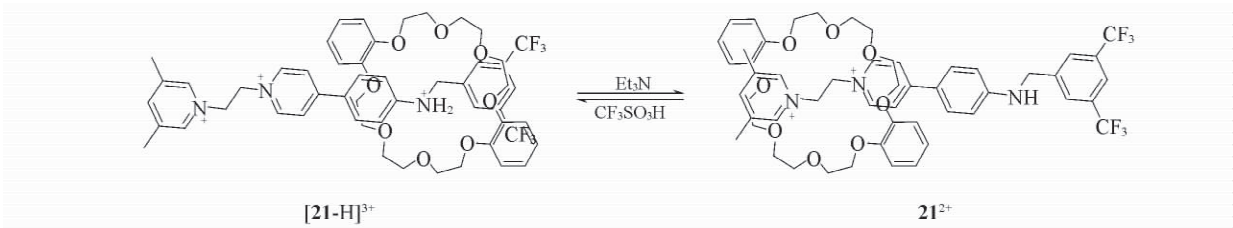


Fig. 15　Acid-base driven molecular shuttle based on [21-H]$^{3+}$/21^{2+} [48]

分子梭 22(图 16)[49]含有 1 个二苄基胺和 1 个二乙基胺位点. 当 2 个位点均为质子化状态时，大环主要停留在二苄胺位点，2 种异构体(dba-22 和 alkyl-22)的摩尔比约为 2∶1. 加入碱后，只有 1 个位点被脱质子化. 在 2 种异构体的混合物中，大环停留在二乙胺位点上的异构体所占比例是另一异构体的 5 倍. Leob 等[50]报道了含有 2 个二吡啶乙烷类型位点的分子梭.

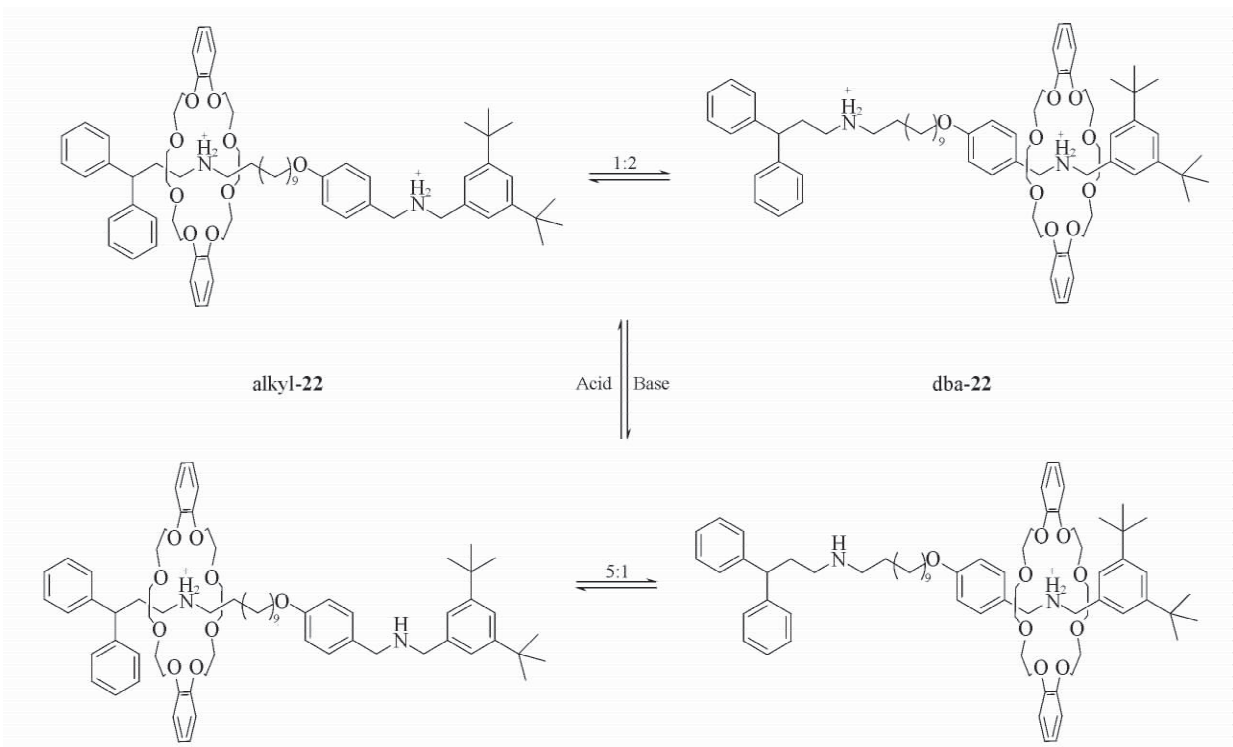


Fig. 16　Acid-base driven molecular shuttle with two NH_2^+ centers [49]

使用点击化学有效地合成 24-冠-8 轮烷，这是一种新颖而有效的轮烷构筑方法[51]. 轮烷 23$^+$的三唑位点甲基化后，可以得到一种 pH 调控的双位点轮烷[24-H]$^{2+}$(图 17). 其中 *N*-甲基化三唑单元是首次被用作 24-冠-8 的键合位点. 通过一维核磁共振谱可以发现，通过脱质子化和质子化，DB24C8 环可以在苄胺和三唑环之间往复穿梭.

使用这种方法，Busseron 等[52]又合成了另一种 pH 驱动的分子梭. 该轮烷含有 1 个苯胺位点和 1

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

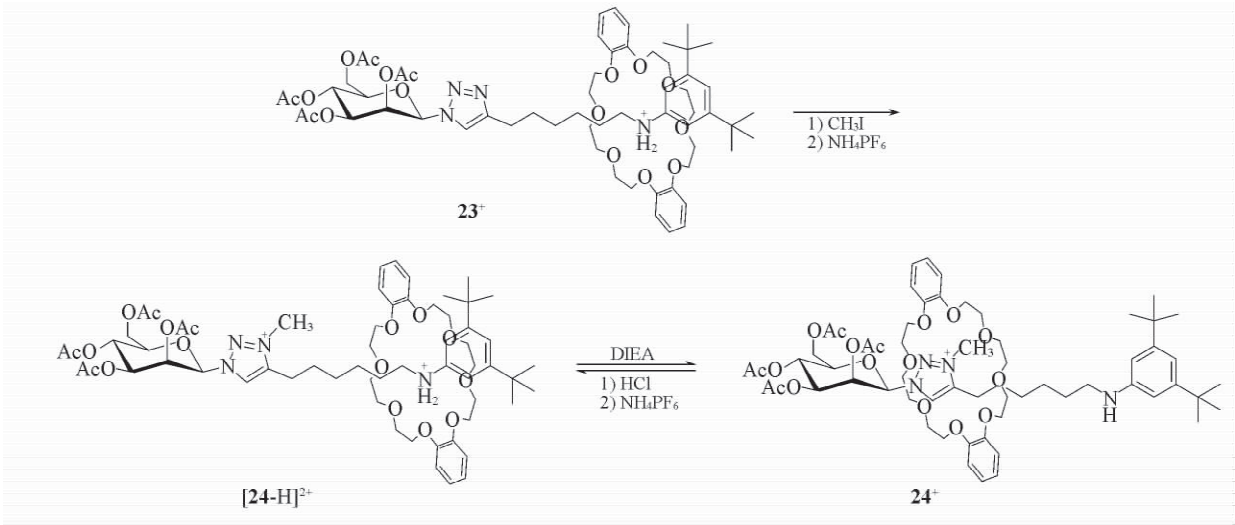


Fig. 17 Acid-base driven molecular shuttle based on [24-H]$^{2+}$/24^{+} [51]

个吡啶酰胺位点，后者对于 24-冠-8 是一个新的键合位点. 吡啶酰胺位点对于 24-冠-8 并没有强的键合能力. 但当 24-冠-8 大环被驱使移动到该位点时，它会在不同的情况下处于不同的位置. 在轮烷 **25**a^{+} 中，酰胺为单取代，大环在酰胺的 NH 附近. 然而当酰胺为双取代时，环处于吡啶酰胺的正电荷附近，这会使得端基位置甘露吡喃糖的构象从$^{1}C_{4}$变为$^{4}C_{1}$(图 18).

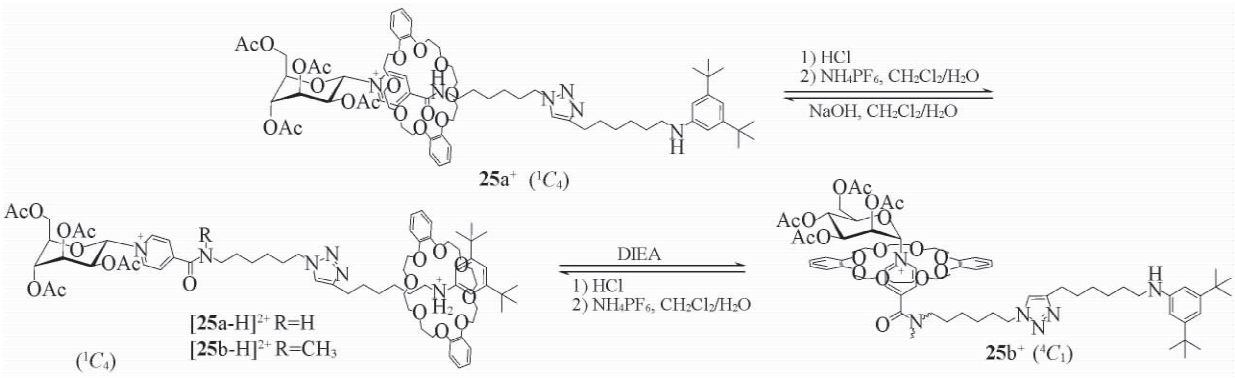


Fig. 18 Two acid-base driven molecular shuttles with different chair conformations of mannopyranose [52]

含有 2 种键合位点的双稳态轮烷提供了一种调控组分间距离的方法. 选择在环状分子上连接富电子的芘基团，在轴分子的中央引入缺电子的萘酰亚胺单元，通过 Click 反应构筑了一个 [3] 轮烷(图 19). 然后，通过甲基化三唑环得到双稳态的 [3] 轮烷 [**26**-2H]$^{4+}$ [53]，并通过一维核磁共振实验证明体系实现了酸碱调控的相对运动. 当 24-冠-8 环键合于胺位点时，在芘和萘酰亚胺单元之间存在较弱的 ICT 行为. 通过脱质子化，二级胺位点不再键合大环分子. 大环移向甲基化三唑位点，并伴随着 ICT 强度的明显升高. 该现象的产生可能是大环远离中心使给受体基团之间的空间距离更加合适，从而产生更有效的 ICT 现象.

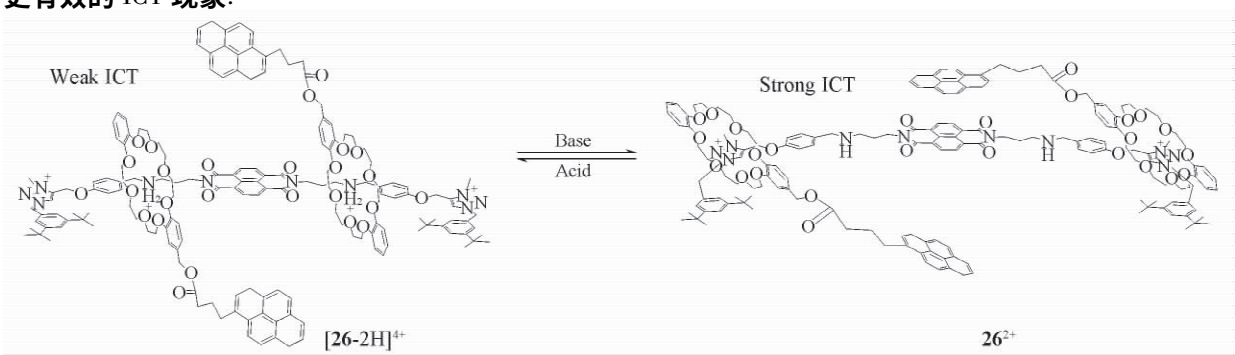


Fig. 19 pH-Controlled intramolecular charge-transfer(ICT) behavior in bistable [3] rotaxane [53]

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

为了模仿生物体中的肌肉功能，人工互锁分子被用来实现刺激响应的收缩和伸张功能. 图 20 示出一个 pH 驱动的 [c2] 戴西链 [27-2H]$^{6+}$ 用来实现一种类似肌肉的运动[54]. [27-2H]$^{6+}$ 有 2 个相互对穿的组分，每个组分分别含有 1 个 24-冠-8 环并连接 1 个二级胺中心和 1 个联吡啶位点. 脱质子化后，24-冠-8 从二级胺位点移向联吡啶位点. 2 个组分的端基之间的距离缩短，形成收缩状态. 这种运动可以通过循环加入酸碱来实现. 此外，当两端修饰特定功能基团时，该分子机器可以引入高分子体系[55]. 通过表征可以证明由机械键构筑的高分子仍然具有单体时所具备的酸碱调控功能.

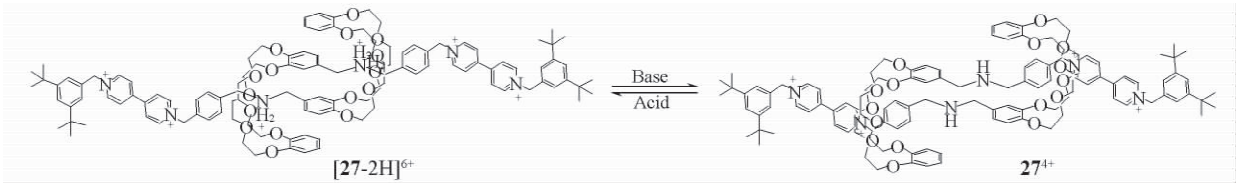


Fig. 20　Acid-base controllable [c2] daisy chain[54]

通过点击化学可以构筑另一个含有 2 个单糖作封端剂的分子肌肉 [28-2H]$^{4+}$，该分子使用三唑盐取代联吡啶作为另一个键合位点[56]. 在该体系中也可以实现酸碱调控的伸缩运动(图 21) . 这也是对通过非共价作用连接的 2 个单糖分子之间的距离加以控制的首次报道.

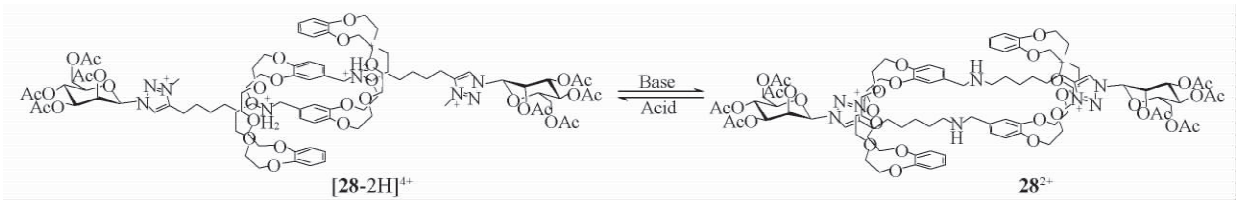


Fig. 21　Acid-base controllable [c2] daisy chain with two mannosidic stoppers[56]

基于三(24-冠-8) 大环主体和三爪型二级胺客体可以构筑酸碱驱动的分子升降机 [29-3H]$^{9+}$[57,58]. 在该体系中，3 个 pH 驱动的轮烷单元通过 1 个苯环相连接. 在初始状态下，含有 3 个 24-冠-8 的平台(30) 键合在支架 [31-3H]$^{9+}$ 的 3 个二级胺位点上. 加入磷腈后，平台会移动到第 2 个位点(距离约为 0. 7 nm) ，而且通过质子化又返回. 该过程能重复 10 次(图 22) .

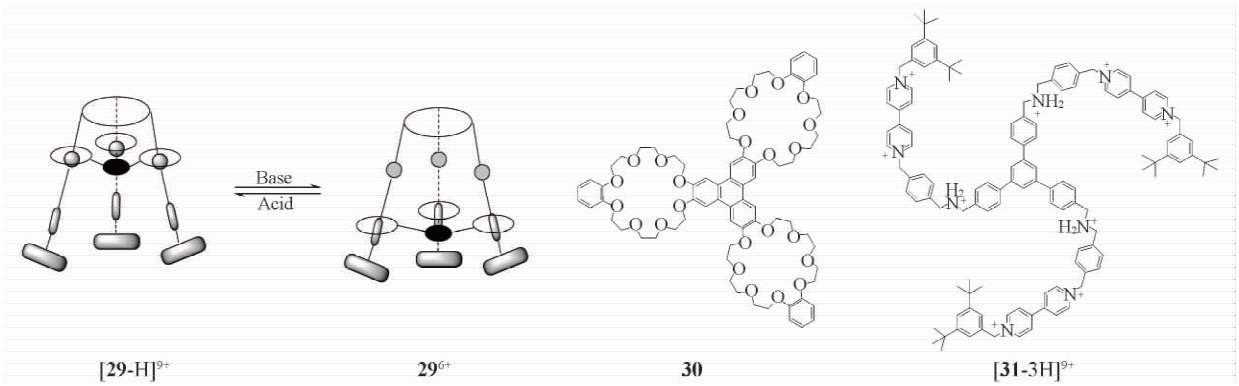


Fig. 22　Working mode of molecular elevator and its two components[57,58]

基于 24-冠-8 的分子笼同样可以用来构筑酸碱驱动的分子梭[59]. 在图 23 中，基于点击化学合成了[3] 轮烷 [32-2H]$^{4+}$，并将甲基化三唑环作为键合位点，实现了酸碱驱动的穿梭运动.

2. 2　阴离子调控的运动

图 24 为基于分子笼和哑铃状客体分子构筑的新型分子梭 [33-2H]$^{4+}$[60]. 其穿梭运动通过 3 种方法控制. (1) 改变溶剂的极性. 当溶剂为乙腈时，分子笼优先键合在中心联吡啶位点，通过 2 个 24-冠-8 环和吡啶作用. 当使用硝基甲烷作溶剂时，2 种异构体以 4∶1的摩尔比混合. 占较大比例的组分是不对称的 [33b-2H]$^{4+}$. (2) 加入碱使分子笼移向中心，通过加入三氟乙酸可以实现循环，但由于阴离子的不同导致在混合物中不对称组分 [33b-2H]$^{4+}$ 的比例低于 4∶1. (3) 阴离子调控. 该方法首次用于调控 24-冠-8 轮烷的运动. 加入四丁基氯化铵后，可以通过核磁共振观察到异构体 [33a-2H]$^{4+}$ 在溶液中

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

占优势比例. 该过程可以通过加入六氟磷酸银而可逆进行.

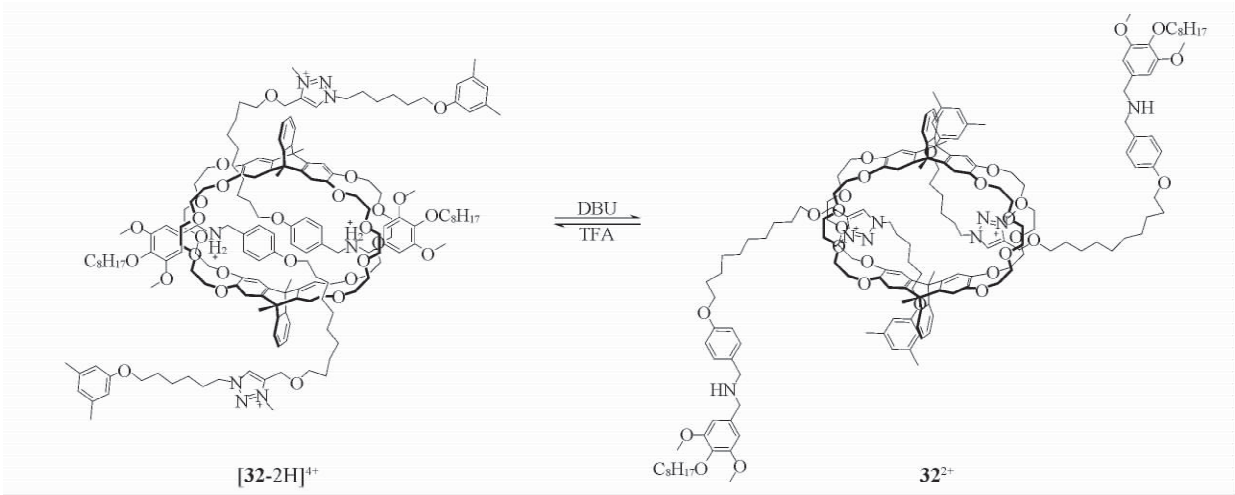


Fig. 23 Acid/base controlled molecular shuttle based on molecular cage [59]

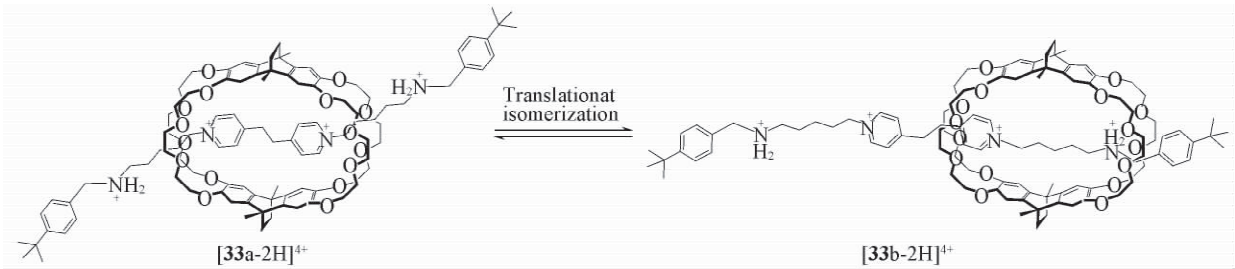


Fig. 24 Molecular shuttle based on molecular cage [60]

基于同样的分子笼，另一种分子肌肉在图 25 所示的轮烷 [**34**-2H]$^{4+}$ 基础上得以实现[61]. 哑铃状分子的中心有 2 个 NH_2^+ 位点，在端基有 2 个吡啶单元. 开始分子笼停留在中心位置，因为 2 个 24-冠-8 键合在 2 个氨中心. 2 个端基距离较远，处于“伸张”状态. Chuang 等[61] 认为使用碱难以实现分子肌肉的收缩运动，但用四丁基氟化铵却可以实现. 而另外 3 种常见阴离子氯、溴和碘却没有这种效果. 这是由于加入的氟离子会与氨中心形成紧密的离子对，从而破坏大环和该位点之间的氢键作用，导致键合位置的变化. 通过一维和二维核磁共振谱及分子动力学模拟可以发现，在收缩状态下 2 个端基的距离确实缩短了.

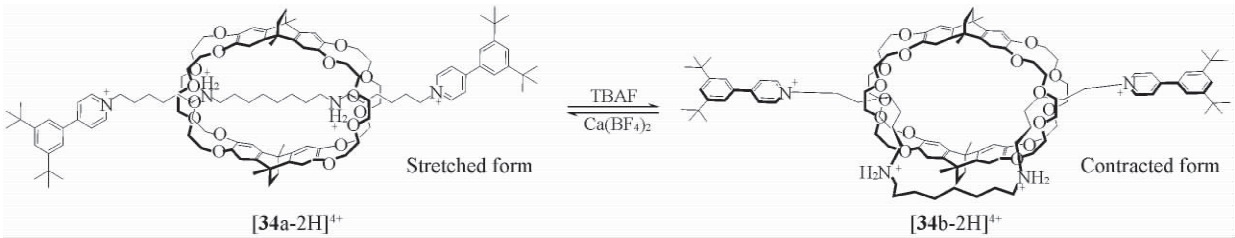


Fig. 25 Molecular muscle based on molecular cage [61]

2.3 光和热调控

生物机器的运动是远离热力学平衡态，而大部分人工分子机器是在外界刺激下在 2 个状态之间切换，大部分均是趋向于热力学平衡态. 为了探讨布朗粒子远离平衡态，物理学家提出了两种机理：能量棘齿和信息棘齿. 最近，首例分子信息棘齿在 [2] 轮烷 **35** 的基础上得以实现(图 26)[62]. 该轮烷含有 1 个苯乙酮修饰的 24-冠-8 大环及一个含有 α-甲基二苯乙烯单元和 2 个二级胺位点(单苄胺 mba 和二苄胺 dba) 的哑铃状分子. 通过大环在轴上的位置信息传递，使得大环在 2 个位置间的分布背离热力学平衡态. 在初始状态，二苯乙烯处于 *E* 式构象，也就是“开”状态，大环在 2 个位置所形成的 2 种异构体的比例为 65∶35(dba∶mba). 这是由于二苄胺单元对 24-冠-8 大环具有较强的键合能力. 当用 350 nm 的光激发轮烷时，二苯乙烯异构体的比例(*Z*∶*E*) 从 0∶100 变为 59∶41，而 dba∶mba 仍为 65∶35. 苯

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

甲酮是一个非选择性的光敏剂，可以在激发后使 α-甲基二苯乙烯的 *Z*∶*E* 为55∶45. 而二苯乙二酮可以实现 *Z*∶*E* 为 82∶18. 在上述溶液中加入 5 倍量的二苯乙二酮后持续激发，*Z*∶*E* 达到80∶20，而 dba∶mba 为45∶55，说明实现了背离平衡态的运动. 当大环位于二苄胺一侧时，2 种光敏剂的混合效果得到较低的 *Z*∶*E* 比例，从而打开二苯乙烯这个“门”，使大环可以在两侧穿梭. 当大环位于单苄胺一侧时，二苯甲酮远离了二苯乙烯单元从而导致其光敏作用关闭. 二苯乙烯单元由于单独依靠二苯乙二酮的作用而实现高的 *Z*∶*E* 比例，从而实现关“门”的效果，使大环无法从右侧返回.

使用 *Z* 型构象的 α-甲基二苯乙烯也可作为轮烷的封端剂[63,64]，但 *E* 型构象的 α-甲基二苯乙烯难以阻止大环脱离轴分子. 因此在合适的光敏剂存在下使用光激发可以实现光诱导的 α-甲基二苯乙烯的异构化，从而调控准轮烷和轮烷之间的切换(图 27).

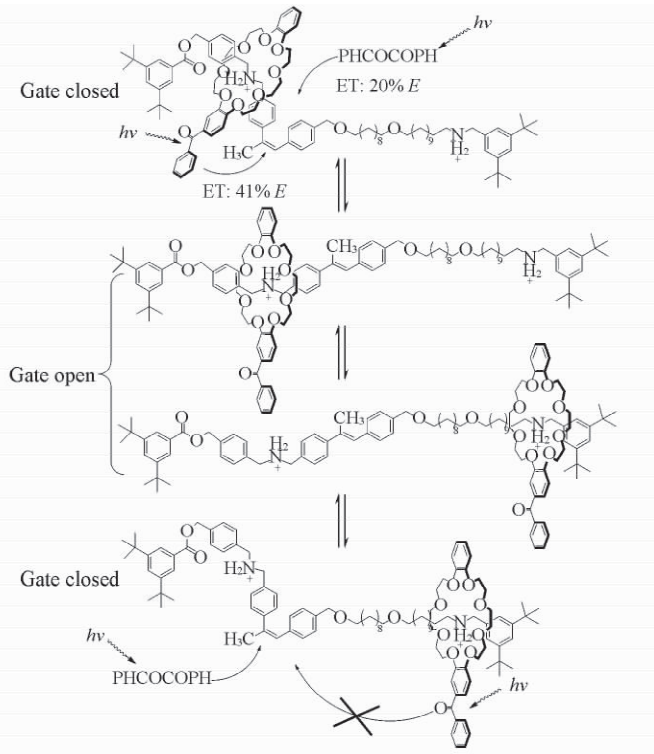


Fig. 26　Photo-operated molecular information ratchet 35 [62]

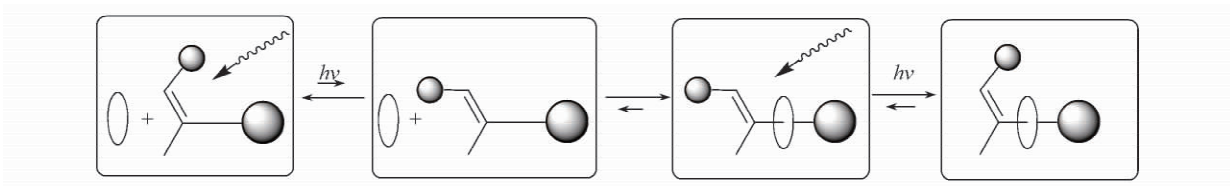


Fig. 27　Photo-induced switching between pseudorotaxane and rotaxane [65]

除了位置控制，在分子梭体系内也可以实现穿梭速率的控制(图 28)[65]. 含有二蒽基团的大环与含有 2 个等价二级胺位点的轴结合组成一个双位点轮烷(36). 激发后环的尺寸减小，并可以通过加热变回大环. 在氘代甲苯和氘代四氢呋喃溶剂中，通过变温核磁共振研究了 2 种状态下轮烷的穿梭速率. 闭环形式(37)在 273 K 的氘代四氢呋喃中穿梭速率约为 2.3 s^{-1}，开环形式(36)穿梭速率约为 340 s^{-1}. 说明该体系内大环的轴向穿梭运动可以通过光输入来调控.

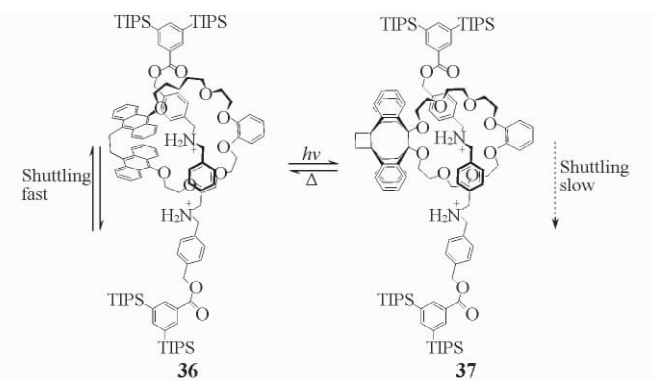


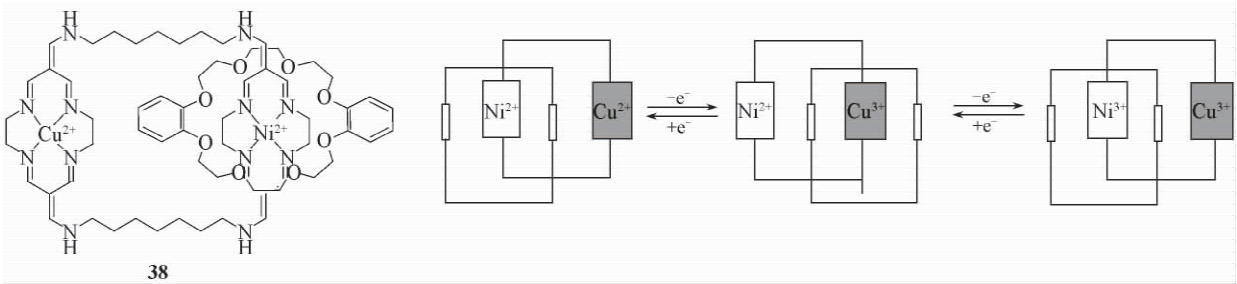
Fig. 28　Photo controllable switching of shuttling rate of molecular shuttle [65]

2.4　电化学调控

Wozniak 等[66]报道的索烃 38 中含有一个 DB24C8 环，另一个环状组分为含有二价镍和二价铜离子作为金属中心的杂双核双环. 在适当的电位下，2 个金属离子能够可逆地氧化至较高氧化态(+3)，对 24-冠-8 大环有更强的键合能力. 二价镍更难被氧化，所以 24-冠-8 键合在三价铜位点而不是二价镍位点，但与三价铜相比，三价镍与 24-冠-8 环键合更强，所以在更高的氧化态 24-冠-8 大环移动到三价镍的位点. 因此可以实现电化学控制的索烃组分之间的相对运动(图 29).

在轮烷内也可以通过电化学控制组分间的相对运动[67]. 将阳离子形式的轮烷 39 转化为非离子形

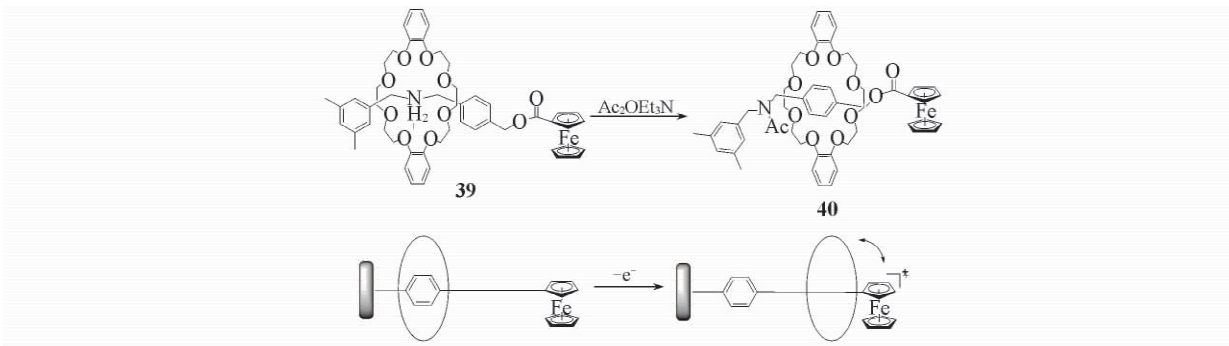
?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



38

Fig. 29 Motion in the catenane 38 under electrochemical control [66]

式轮烷 40 后，在该轮烷内，DB24C8 通过较弱的 C—H…π 相互作用处于苯环位置. 与阳离子形式的轮烷 39 相比较，轮烷 40 的端基二茂铁基团的氧化还原电位 $E_{1/2}$ 降低了 80 mV，说明将二茂铁氧化为阳离子后，大环能够被吸引并向二茂铁方向移动(图 30). 轮烷 39 中大环之所以不能移动是因为大环与正电荷胺中心的键合能力较强.



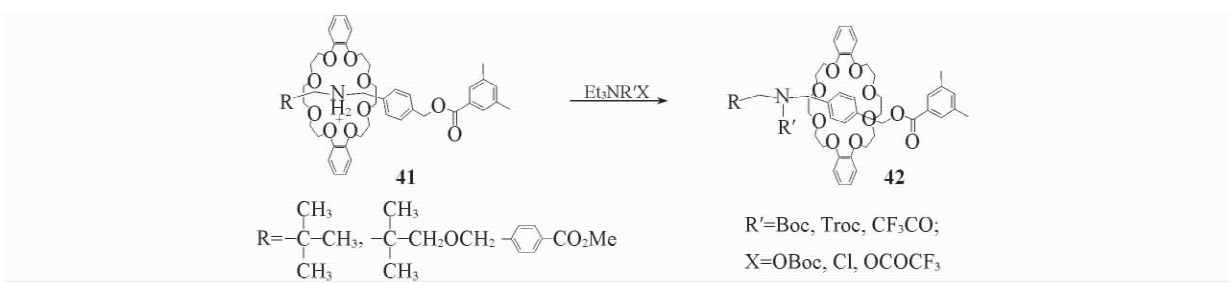
39 40

Fig. 30 Electrochemical controllable motion of DB24C8 along the axle in rotaxane 40 [67]

2.5 保护基调控

使用保护基作为化学输入也可以实现构筑分子梭[68]. 在 1 个含有 2 个二级胺的轮烷中，1 个位点被 Boc 基团保护. 移除保护基后，24-冠-8 可以在 2 个位点之间穿梭. 在索烃中也可以实现穿梭运动[69].

在轮烷 41 中，靠近二级胺一侧的封端基团为新戊基，较远的一侧为 3,5-二甲基苯基封端基团，在该轮烷中可以实现 DB24C8 环向热力学不利的方向移动[70]. 在初始阶段，环分子键合在二级胺位点，经过脱质子化和乙酰化后，在轮烷 42 中 24-冠-8 移向远处的封端基，这是热力学不利的方向(图 31). 选择新戊基作近侧封端基的原因是它足够大，可以防止酰化过程中大环的滑脱，而又可以使大环在酰化后移向另一侧. 基于该策略，可以实现环状分子沿着高分子链的定向移动.



41 42

Fig. 31 Quantitative active transport in [2] rotaxane [70]

2.6 溶剂调控

轮烷 43 含有 1 个苯并萘并 24-冠-8 环和 1 个二吡啶乙烷类型的轴，另外该轮烷的 2 个封端基不同，导致体系中存在 2 种快速交换的异构体[71](图 32). 在优势构象 43a 中，萘单元倾向于通过 π-π 相互作用而靠近轴上的 4,4-联吡啶基团. 随着溶剂极性的增加，异构体 43a 的比例会相应升高.

2.7 配位构象调控

将三联吡啶基团引入到轴分子上，该类“翻转-开关”型的轮烷分子构象异构体之间的比例可以通

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

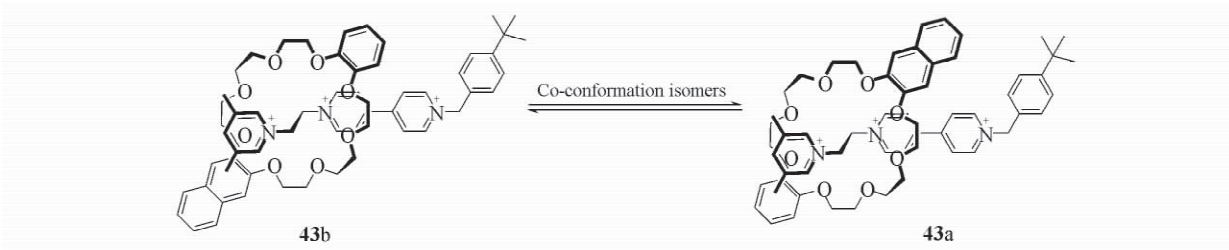


Fig. 32 Solvent-dependent mechanical "flip-switch" [71]

过配位构象来控制[72]. 通过配位铂可以在轴分子端基形成一个更缺电子的平面，该平面可以与环分子上的萘基团一侧有更强的 π-π 堆积作用，从而使得该构象的比例提高. 然而，当加入钌配位时，八面体的构象可以产生较大的立体位阻，从而使得萘基团更倾向于 4,4-联吡啶盐一侧. 当选择更活泼的金属银配位时，可以基于类似的原理通过循环加入三氟磺酸银和四丁基氯化铵实现 2 种构象之间的多次转换(图 33).

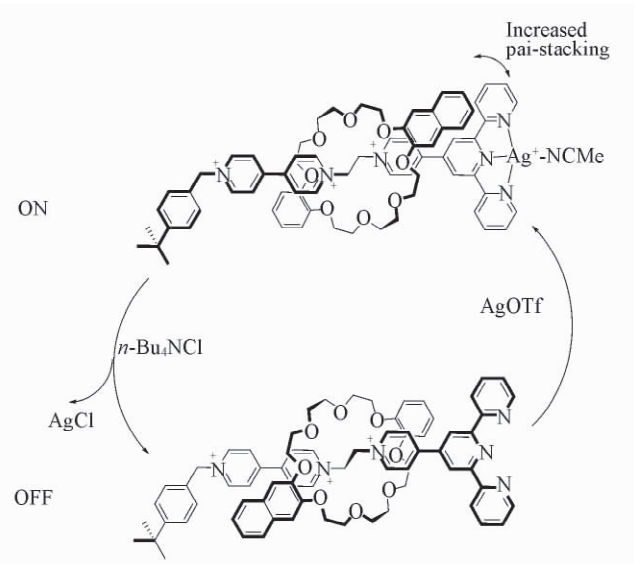


Fig. 33 [2] Rotaxane flip switch driven by coordination geometry [73]

综上所述，本文讨论了 24-冠-8 超分子体系中的各种运动模式，包括滑入/滑出及穿梭和旋转，基于这几类运动构筑的 24-冠-8 体系的分子器件和分子机器主要通过控制外界刺激来调节体系内组分之间的相对方向和位置，其方式主要包括: (1) 酸/碱; (2) 竞争试剂; (3) 阴离子; (4) 光; (5) 热; (6) 氧化还原电势; (7) 保护基; (8) 不同极性的溶剂; (9) 配位构象. 在特定情况下，一个简单的互锁分子即能够精确模拟所需要的功能. 然而目前的研究报道大多处于理论阶段，为了实现更精密和复杂的功能并促使其体现应用价值，需要在该类体系的设计和合成上付出更多的努力. 如在一个体系中引入多种调控方式，重视对光、电和热等调控方式的研究; 进一步提高输入能量的利用效率，提高分子器件和分子机器的可逆性; 将该类体系同表面和界面化学相结合以实现其对宏观体系的影响. 充分开发和利用 24-冠-8 构筑的超分子体系的独特性质，使其在纳米领域中发挥越来越重要的作用.

参 考 文 献

[1] Balzani V., Credi A., Venturi M.. Molecular Devices and Machines —— Concepts and Perspectives for the Nanoworld [M], Weinheim: Wiley-VCH, 2008
[2] Balzani V., Credi A., Raymo F. M., Stoddart J. F.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2000, **39**(19): 3348—3391
[3] Kay E. R., Leigh D. A., Zerbetto F.. Angew. Chem., Int. Ed. [J], 2007, **46**(1/2): 72—191
[4] Schill G.. Catenanes, Rotaxanes and Knots [M], New York: Academic Press, 1971
[5] Walba D. M.. Tetrahedron [J], 1985, **41**(16): 3161—3212
[6] Amabilino D. B., Stoddart J. F.. Chem. Rev. [J], 1995, **95**(8): 2725—2828
[7] Nepogodiev S. A., Stoddart J. F.. Chem. Rev. [J], 1998, **98**(5): 1959—1976
[8] Leigh D. A., Murphy A.. Chem. Ind. [J], 1999, (5): 178—183
[9] Breault G. A., Hunter C. A., Mayers P. C.. Tetrahedron [J], 1999, **55**(17): 5265—5293
[10] Sauvage J. P., Dietrich-Buchecker C. O.. Molecular Catenanes Rotaxanes and Knots [M], Weinheim: Wiley-VCH, 1999
[11] Han T., Chen C. F.. Org. Lett. [J], 2006, **8**(6): 1069—1072
[12] Jiang W., Schalley C. A.. Proc. Natl. Acad. Sci. USA [J], 2009, **106**(26): 10425—10429

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[13] Jiang W., Han M., Zhang H. Y., Zhang Z. J., Liu Y.. Chem. Eur. J. [J], 2009, **15**(38): 9938—9945

[14] Cao J., Jiang Y., Zhao J. M., Chen C. F.. Chem. Commun. [J], 2009, (15): 1987—1989

[15] Balzani V., Clemente-Leon M., Credi A., Lowe J. N., Badjic J. D., Stoddart J. F., Williams D. J.. Chem. Eur. J. [J], 2003, **9**(21): 5348—5360

[16] Zhu X. Z., Chen C. F.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**(38): 13158—13159

[17] Zhu X. Z., Chen C. F.. Chem. Eur. J. [J], 2006, **12**(21): 5603—5609

[18] Lin C. F., Liu Y. H., Lai C. C., Peng S. M., Chiu S. H.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2006, **45**(19): 3176—3181

[19] Han T., Chen C. F.. J. Org. Chem. [J], 2007, **72**(19): 7287—7293

[20] Zong Q. S., Chen C. F.. Org. Lett. [J], 2006, **8**(2): 211—214

[21] Li M. J., Lai C. C., Liu Y. H., Peng S. M., Chiu S. H.. Chem. Commun. [J], 2009, (39): 5814—5816

[22] Ashton P. R., Campbell P. J., Chrystal E. J. T., Glink P. T., Menzer S., Philp D., Spencer N., Stoddart J. F., Tanker P. A., Williams D. J.. Angew. Chem., Int., Ed. Engl. [J], 1995, **34**(17): 1865—1869

[23] Ashton P. R., Chrystal E. J. T., Glink P. T., Menzer S., Schiavo C., Spencer N., Stoddart J. F., Tasker P. A., White A. J. P., Williams D. J.. Chem. Eur. J. [J], 1996, **2**(6): 709—728

[24] Kolchinski A. G., Busch D. H., Alcock N. W.. J. Chem. Soc., Chem. Commun. [J], 1995, (12): 1289—1291

[25] Loeb S. J., Wisner J. A.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 1998, **37**(20): 2838—2840

[26] Loeb S. J., Tiburcio J., Vella S. J.. Org. Lett. [J], 2005, **7**(22): 4923—4926

[27] Li L., Clarkson G.. J. Org. Lett. [J], 2007, **9**(3): 497—500

[28] Castillo D., Astudillo P., Mares J., González F. J., Vela A., Tiburcio J.. Org. Biomol. Chem. [J], 2007, **5**(14): 2252—2256

[29] Ashton P. R., Ballardini R., Balzani V., Gámez-López M., Lawrence S. E., Martínez-Díaz M. V., Montalti M., Piersanti A., Prodi L., Stoddart J. F., Williams D. J.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1997, **119**(44): 10641—10651

[30] Montalti M., Prodi L.. Chem. Commun. [J], 1998, (14): 1461—1462

[31] Liu Y., Li C. J., Zhang H. Y., Wang L. H., Luo Q., Wang G.. J. Chem. Phys. [J], 2007, **126**(6): 064705

[32] Ferrer B., Rogez G., Credi A., Ballardini R., Gandolfi M. T., Balzani V., Liu Y., Tseng H. R., Stoddart J. F.. Proc. Natl. Acad. Sci. USA [J], 2006, **103**(49) 18411—18416

[33] Ballardini R., Balzani V., Clemente-León M., Credi A., Gandolfi M. T., Ishow E., Perkins J., Stoddart J. F., Tseng H. R., Wenger S.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**(43): 12786—12795

[34] Rogez G., Ribera B. F., Credi A., Ballardini R., Gandolfi M. T., Balzani V., Liu Y., Northrop B. H., Stoddart J. F.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2007, **129**(15): 4633—4642

[35] Qu D. H., Feringa B. L.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2010, **49**(6): 1107—1110

[36] Gorodetsky B., Branda N. R.. Tetrahedron Letters [J], 2005, **46**(39): 6761—6763

[37] Hirose K., Shiba Y., Ishibashi K., Doi Y., Tobe Y.. Chem. Eur. J. [J], 2008, **14**(3): 981—986

[38] Horie M., Sassa T., Hashizume D., Suzaki Y., Osakada K., Wada T.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2007, **46**(26): 4983—4986

[39] Sharma S., Davidson G. J. E., Loeb S. J.. Chem. Commun. [J], 2008, (5): 582—584

[40] Han M., Zhang H. Y., Yang L. X., Jiang Q., Liu Y.. Org. Lett. [J], 2008, **10**(24): 5557—5560

[41] Nguyen T. D., Leung K. C. F., Long M., Pentecost C. D., Stoddart J. F., Zink J. I.. Org. Lett. [J], **2006**, **8**(15): 3363—3366

[42] Leung K. C. F., Nguyen T. D., Stoddart J. F., Zink J. I.. Chem. Mater. [J], 2006, **18**(25): 5919—5928

[43] Martínez-Díaz M. V., Spencer N., Stoddart J. F.. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. [J], 1997, **36**(17): 1904—1907

[44] Ashton P. R., Ballardini R., Balzani V., Baxter I., Credi A., Fyfe M. C. T., Gandolfi M. T., Gómez-López M., Martínez-Díaz M. V., Piersanti A., Spencer N., Stoddart J. F., Venturi M., White A. J. P., Williams D. J.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**(46): 11932—11942

[45] Clemente-León M., Credi A., Martínez-Díaz M. V., Mingotaud C., Stoddart J. F.. Adv. Mater. [J], 2006, **18**(10): 1291—1296

[46] Li J., Li Y. J., Guo Y. B., Xu J. L., Lv J., Li Y. L., Liu H. B., Wang S., Zhu D. B.. Chem. Asian J. [J], 2008, **3**(12): 2091—2096

[47] Elizarov A. M., Chiu S. H., Stoddart J. F.. J. Org. Chem. [J], 2002, **67**(26): 9175—9181

[48] Vella S. J., Tiburcio J., Loeb S. J.. Chem. Commun. [J], 2007, (45): 4752—4754

[49] Leigh D. A., Thomson A. R.. Tetrahedron [J], 2008, **64**(36): 8411—8416

[50] Loeb S. J., Wisner J. A.. Chem. Commun. [J], 2000, (19): 1939—1940

[51] Coutrot F., Busseron E.. Chem. Eur. J. [J], 2008, **14**(16): 4784—4787

[52] Coutrot F., Busseron E.. Chem. Eur. J. [J], 2009, **15**(21): 5186—5190

[53] Jiang Q., Zhang H. Y., Han M., Ding Z. J., Liu Y.. Org. Lett. [J], 2010, **12**(8): 1728—1731

[54] Wu J. S., Leung K. C. F., Benítez D., Han J. Y., Cantrill S. J., Fang L., Stoddart J. F.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2008,

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

47(39): 7470—7474
[55] Fang L., Hmadeh M., Wu J. S., Olson M. A., Spruell J. M., Trabolsi A., Yang Y. W., Elhabiri M., Albrecht-Gary A. M., Stoddart J. F.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2009, **131**(20): 7126—7134
[56] Coutrot F., Romuald C., Busseron E.. Org. Lett. [J], 2008, **10**(17): 3741—3744
[57] Badjić J. D., Balzani V., Credi A., Silvi S., Stoddart J. F.. Science [J], 2004, **303**(5665): 1845—1849
[58] Badjić J. D., Ronconi C. M., Stoddart J. F., Balzani V., Silvi S., Credi A.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2006, **128**(5): 1489—1499
[59] Jiang Y., Guo J. B., Chen C. F.. Org. Lett. [J], 2010, **12**(19): 4248—4251
[60] Lin C. F., Lai C. C., Liu Y. H., Peng S. M., Chiu S. H.. Chem. Eur. J. [J], 2007, **13**(15): 4350—4355
[61] Chuang C. J., Li W. S., Lai C. C., Liu Y. H., Peng S. M., Chao I., Chiu S. H.. Org. Lett. [J], 2009, **11**(2): 385—388
[62] Serreli V., Lee C. F., Kay E. R., Leigh D. A.. Nature [J], 2007, **445**(7127): 523—527
[63] Tokunaga Y., Akasaka K., Hisada K., Shimomura Y., Kakuchi S.. Chem. Commun. [J], 2003, (17): 2250—2251
[64] Tokunaga Y., Akasaka K., Hashimoto N., Yamanaka S., Hisada K., Shimomura Y., Kakuchi S.. J. Org. Chem. [J], 2009, **74**(6): 2374—2379
[65] Hirose K., Shiba Y., Ishibashi K., Doi Y., Tobe Y.. Chem. Eur. J. [J], 2008, **14**(11): 3427—3433
[66] Korybut-Daszkiewicz B., Więckowska A., Bilewicz R., Domagała S., Woźniak K.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2004, **43**(13): 1668—1672
[67] Kihara N., Hashimoto M., Takata T.. Org. Lett. [J], 2004, **6**(11): 1693—1696
[68] Cao J. G., Fyfe M. C. T., Stoddart J. F.. J. Org. Chem. [J], 2000, **65**(7): 1937—1946
[69] Chiu S. H., Elizarov A. M., Glink P. T., Stoddart J. F.. Org. Lett. [J], 2002, **4**(21): 3561—3564
[70] Makita Y., Kihara N., Takata T.. J. Org. Chem. [J], 2008, **73**(23): 9245—9250
[71] Loeb S. J., Tiburcio J., Vella S. J.. Chem. Commun. [J], 2006, (15): 1598—1600
[72] Davidson G. J. E., Sharma S., Loeb S. J.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2010, **49**(29): 4938—4942

Artificial Molecular Devices and Machines Based on 24-Crown-8 Macrocyclic Compound

ZHANG Zhi-Jun, ZHANG Heng-Yi, LIU Yu*
(*State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin* 300071, *China*)

Abstract A variety of artificial molecular devices and machines have been constructed based on supramolecular systems which including the rotaxanes, catenanes and pseudorotaxanes containing the 24-crown-8 ring and relative positive organic guests. The chemical and physical methods which can be used to operate the molecular devices and machines by controlling the input of acid-base, competitive agents, anions, light, heat, red/ox potential, protecting group and solvents were discussed. The switchable strategy based on motion of threading/dethreading in pseudorotaxane can be used to perform a great deal of functions. In rotaxane and catenane systems, the function of molecular machines can be performed through varying the relative positions and orientations of the components to realize shuttling and circumrotation motions utilizing the inputting energy.

Keywords 24-Crown-8; Pseudorotaxane; Rotaxane; Catenane; Molecular device; Molecular machine
(Ed.: H, J, W, Z)

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net