

基于柱芳烃的主客体相互作用构筑分子逻辑门

夏丹玉,程玉洁,张美茹,魏学红
(山西大学 大型科学仪器中心,山西 太原 030006)

摘要:本文基于吗啉基团修饰的柱[5]芳烃主体 **H1** 和有机胺盐客体分子 **G1**, 建立了具有 pH 响应性的主客体识别体系。在中性条件下, **H1** 和 **G1** 发生主客体络合形成[2]准轮烷。该主客体体系具有双重 pH 响应性:在酸性条件下, 主体 **H1** 被质子化转变成 **H2**, 从而与客体 **G1** 解络合;在碱性条件下, 客体 **G1** 转变成 **G2**, 主客体络合物也发生解离。利用这一主客体识别体系, 将主客体络合物、酸和碱作为输入信息, 在不同的组合条件下输出不同的信息, 从而成功实现了分子逻辑门的构筑。

关键词:分子逻辑门;主客体识别;柱芳烃;超分子化学

中图分类号:O641.3 文献标志码:A 文章编号:0253-2395(2025)03-0589-07

A Molecular Logic Gate Constructed by Pillararene-based Host-guest Interactions

XIA Danyu, CHENG Yujie, ZHANG Meiru, WEI Xuehong
(Scientific Instrument Center, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: A pH-responsive host-guest recognition system based on the morphine group modified pillar[5]arene host (**H1**) and the organic amine salt guest molecule **G1** was constructed. Under neutral conditions, **H1** and **G1** formed a [2]pseudorotaxane after host-guest complexation. This host-guest system displayed dual-pH responsive property; under acidic conditions, **H1** was protonated and converted into **H2**, resulting in the disassociation with **G1**; under basic conditions, **G1** was transformed into **G2**, leading to the disassociation of the host-guest complex. Based on this host-guest system, we have successfully constructed a molecular logic gate system in which different combinations of host-guest complexes, acids and bases acted as input and outputted different information.

Key words: molecular logic gates; host-guest recognition; pillararenes; supramolecular chemistry

0 引言

逻辑门是一种布尔逻辑执行器件, 它用“1”表示“真值”或“高信号”, 用“0”表示“假值”和“低信号”^[1-2]。近年来, 逻辑门在分子水平上的发展受到了广泛关注。在分子水平上执行布尔运算的逻辑门被称为分子逻辑门^[2-3]。随着科技的发展, 分子逻辑门以其显著的优势正在逐渐取代传统的硅基电子计算机, 被应用于水质监测、重金属离子检测、疾病

诊断与治疗、生物传感器、薄膜晶体管以及食品安全检测等的研究^[2, 4-8], 具有广阔的发展前景和巨大的发展潜力。分子逻辑门通常要求化合物对一种、两种或多种外部刺激做出反应, 这些刺激包括金属离子、阴离子、酸、碱、DNA、酶、病毒等化学和生物效应, 以及光、热、电等物理效应, 然后通过二进制布尔逻辑规则将输入信号转换为逻辑系统中的输出信号^[3]。采用简单的分子体系, 基于具有刺激响

收稿日期:2023-07-30;接受日期:2024-03-19

基金项目:国家自然科学基金(21901149);山西省自然科学基金(202303021211005)

作者简介:夏丹玉(1989-), 女, 湖北黄冈人, 博士, 研究方向为超分子化学。E-mail:danyuxia@sxu.edu.cn

引文格式:夏丹玉,程玉洁,张美茹,等. 基于柱芳烃的主客体相互作用构筑分子逻辑门[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2025, 48(3):589-595. DOI:10.13451/j.sxu.ns.2024059.

应和动态可逆性质的主客体识别体系是构筑逻辑门的有效途径^[9-12]。尤其是基于大环分子的主客体相互作用,由于其具有多种非共价键作用力的协同作用,因此不仅具有良好的结合能力和丰富的刺激响应性,而且形成的主客体络合物具有一定的空间构象和方向性^[13],因此是构筑复杂逻辑门体系的简便策略。柱芳烃作为一类新的大环主体分子,其分子高度对称且为刚性分子,使其能与客体选择性结合,而且易于功能化修饰,因此柱芳烃在很多领域具有广泛的应用,如分子机器、超分子凝胶、传感器、光学器件、催化、杂化材料、室温磷光、手性材料、吸附分离、电化学、生物医学材料等^[14-19]。例如 Huang 课题组构筑了一系列基于柱芳烃的非多孔自适应晶体可以作为一类新颖的吸附和分离材料^[20]; Wang 课题组利用柱芳烃构筑了高效的人工光捕获体系^[21]; Wang 课题组利用柱芳烃构筑了可以吸附水中微污染物的吸附材料^[22]。可以看出柱芳烃作为第五代大环分子具有巨大的研究价值,其主客体化学性质也十分丰富,是构筑动态可逆、刺激响应的体系的理想构筑基元,那么这种特别的优势能否用来构筑分子逻辑门呢?为了探究这一问题,本文建立了具有 pH 响应性的基于柱芳烃的主客体识别体系,并探索其是否能够构筑分子逻辑门。首先设计合成了具有 pH 响应性的吗啉基团修饰的柱[5]芳烃主体 H1 以及同样具有 pH 响应性的有机胺盐客体分子 G1[方案 1(a)]。在中性条件下, H1 和 G1 发生主客体络合形成[2]准轮烷。在酸性条件下,主体 H1 被质子化转变成 H2,从而与 G1 解络合;在碱性条件下, G1 被去质子化转变成 G2,主客体络合物也发生解离[方案 1(b)]。利用这一主客体识别体系,将主客体络合物、酸和碱作为输入信息,在不同的组合条件下输出不同的信息,从而成功构筑了分子逻辑门[方案 1(c)]。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

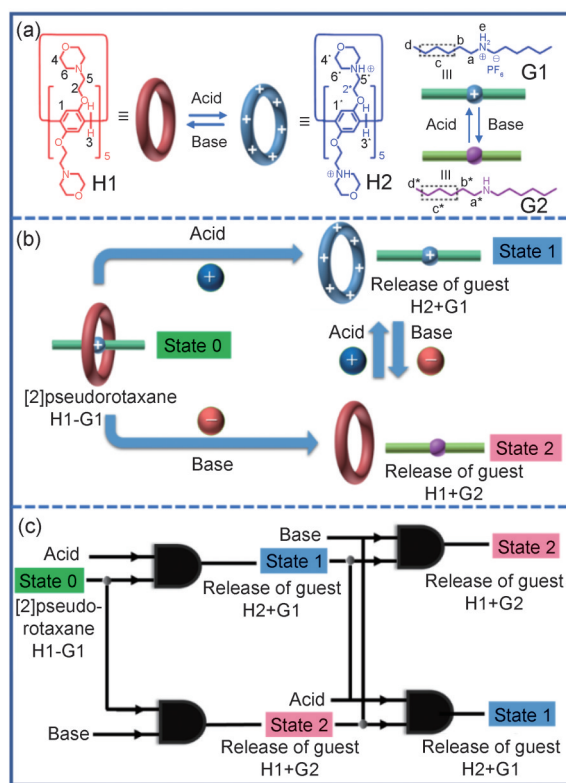
主要试剂:对苯二酚,1,2-二溴乙烷,三氟化硼乙醚,多聚甲醛,二己胺,六氟磷酸。试剂

均购自上海泰坦公司。

主要仪器:核磁共振仪(BRUKER AVANCE III 600 MHz,德国布鲁克公司)。

1.2 主要化合物的合成

主体分子 H1^[23]和客体分子 G1^[24]按照文献[23-24]方法合成。



方案 1 本文所用化合物和设计思路

(a) 主客体分子化合物的结构;(b)具有双重 pH 响应性的主客体体系示意图;(c)逻辑门示意图。

Scheme 1 The compounds used in this article and the design concept

(a) The structures of the host and guest compounds; (b) cartoon representation of the dual-pH responsive host-guest system; (c) illustration of the logic gate diagram.

2 结果与讨论

2.1 主体 H1 和客体 G1 的主客体络合研究

利用核磁共振氢谱研究主体 H1 和客体 G1 的主客体络合情况。从图 1 的 ¹H NMR 谱中可以明显看到,客体 G1 上胺离子上的 H_e 和与其相邻的亚甲基上的 H_a 的信号峰消失, H_b 和 H_c 的信号峰明显向高场移动,分别由 1.75 和 1.32 移到 1.49 和 1.19,这是由于受到了柱[5]芳烃空腔的屏蔽作用,说明客体 G1 上的胺离子及与其直接相连的烷基链部分穿入了柱[5]芳烃的空腔

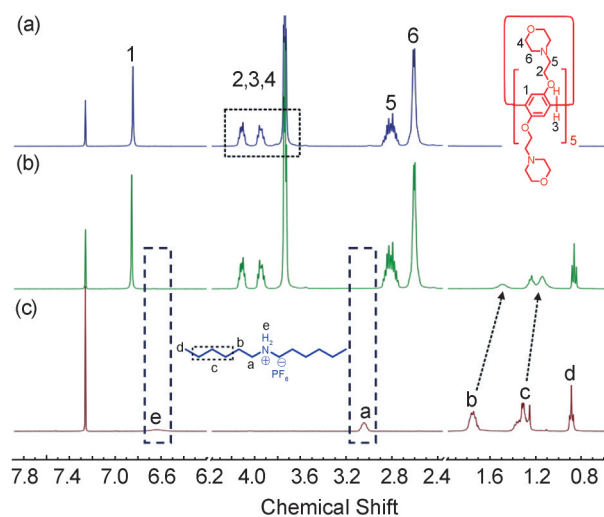


图1 部分 ^1H NMR谱图 (600 MHz, CDCl_3 , 298 K)
(a) H1 (5.00 mmol/L); (b) H1 (5.00 mmol/L) 和 G1 (5.00 mmol/L); (c) G1 (5.00 mmol/L)。

Fig. 1 Partial ^1H NMR spectra (600 MHz, CDCl_3 , 298 K)
(a) H1 (5.00 mmol/L); (b) H1 (5.00 mmol/L) and G1 (5.00 mmol/L); (c) G1 (5.00 mmol/L)。

中,形成了[2]准轮烷。利用二维NOESY实验研究了该[2]准轮烷中H1和G1的相对位置。如图2所示,H1上的质子 H_5 与G1上的 H_c 存在NOE相关信号(A和B),证实了前面核磁共振氢谱实验的结论。之后通过核磁滴定实验,测定了H1和G1主客体之间的络合常数为 $(7.03 \pm 0.97) \times 10^2$,络合比为1:1。

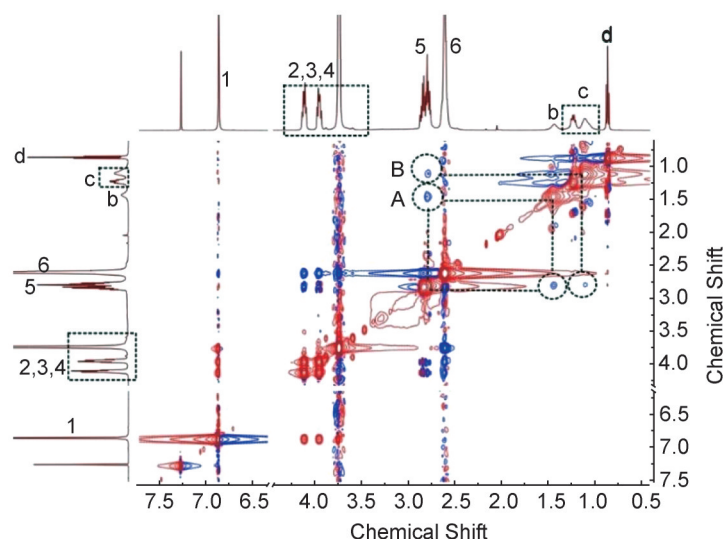


图2 部分2D NOESY谱图 (600 MHz, CDCl_3 , 298 K)
(H1 (20.0 mmol/L)和G1 (20.0 mmol/L)。)

Fig. 2 Partial 2D NOESY spectra (600 MHz, CDCl_3 , 298 K)
(H1 (20.0 mmol/L) and G1 (20.0 mmol/L)。)

2.2 主体H1和客体G1的主客体络合的双重pH响应性研究

主体H1和客体G1的主客体络合的酸响应性的研究如下所述。如图3的核磁共振氢谱图所示,在主体H1的氘代氯仿溶液中加入酸(三氟乙酸)后,H1上的质子 H_1 的信号峰向高场移动,由6.85移到6.68;质子 H_2 至 H_6 的信号峰向低场移动(图3(a)和(b)),表明H1被质子化形成了H2。接下来,向[2]准轮烷的氘代氯仿溶液中加入酸(三氟乙酸)后(图3(c)和(d)),H1被质子化形成了H2,G1上的质子 H_a 和 H_c 的信号峰重新出现, H_b 和 H_c 的变宽的信号峰回到低场且恢复了裂分的情况,与单独的G1的质子的信号峰一致(图3(e)),表明主体H1和客体G1形成的[2]准轮烷在酸性条件下解离,形成了主体H2与客体G1,并且它们之间不存在主客体相互作用。

主体H1和客体G1的主客体络合的碱响应性的研究如图4所示。图4的核磁共振氢谱图中显示,在客体G1的氘代氯仿溶液中加入碱(三乙胺)后,G1上的胺离子的质子 H_c 的信号峰消失,质子 H_a 至 H_b 的信号峰向高场移动(图4(a)和(b)),分别由3.05和1.75移到2.72和1.50,表明G1被去质子化形成了G2。然后向[2]准轮烷的氘代氯仿溶液中加入碱(三乙胺)后(图4

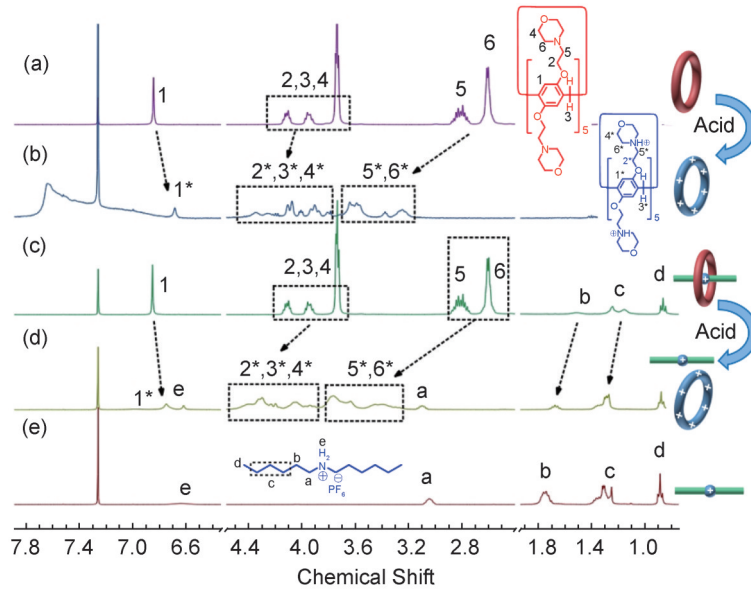


图3 部分¹H NMR 谱图 (600 MHz, CDCl₃, 298 K)

(a) H1; (b) H1 + 三氟乙酸; (c) H1 + G1; (d) H1 + G1 + 三氟乙酸; (e) G1
(H1 和 G1 的浓度均为 5.00 mmol/L, 三氟乙酸均为 18.6 μL。)

Fig. 3 Partial ¹H NMR spectra (600 MHz, CDCl₃, 298 K)

(a) H1; (b) H1 + trifluoroacetic acid; (c) H1 + G1; (d) H1 + G1+ trifluoroacetic acid; (e) G1
(The concentration of H1 and G1 are both 5.00 mmol/L. The amount of trifluoroacetic acid is 18.6 μL.)

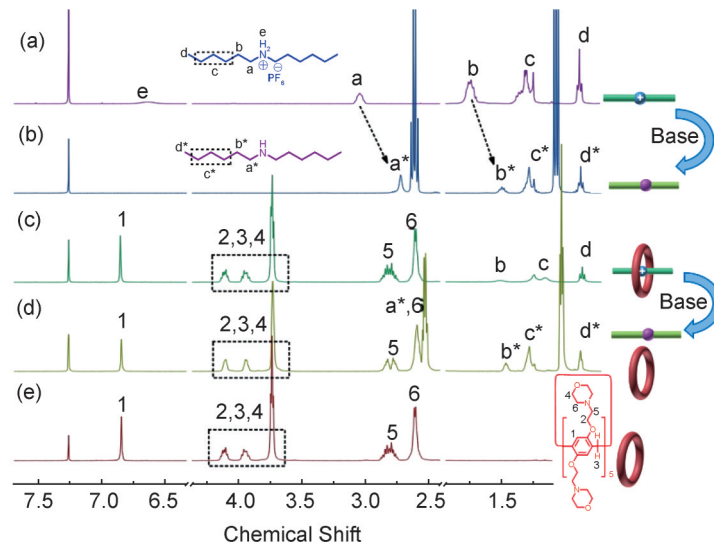


图4 部分¹H NMR 谱图 (600 MHz, CDCl₃, 298 K)

(a) G1; (b) G1+三乙胺; (c) H1+G1; (d) H1+G1+ 三乙胺; (e) H1
(H1 和 G1 的浓度均为 5.00 mmol/L, 三乙胺均为 1.00 μL。)

Fig. 4 Partial ¹H NMR spectra (600 MHz, CDCl₃, 298 K)

(a) G1; (b) G1 + triethylamine; (c) H1 + G1; (d) H1 + G1+ triethylamine; (e) H1
(The concentration of H1 and G1 are both 5.00 mmol/L. The amount of triethylamine is 1.00 μL.)

(c) 和 (d))，G1 被去质子化形成了 G2，G2 上的质子 H_{a*} 的信号峰重新出现，H_{b*} 和 H_{c*} 的信号峰回到低场且恢复了裂分的情况，与单独的 G2 的质子的信号峰一致(图 4(b))，且主体 H1 的

信号峰恢复到和单独的主体一致(图 4(e))，表明主体 H1 和客体 G1 形成的 [2] 准轮烷在碱性条件下解离，形成了客体 G2 与主体 H1，并且它们之间不存在主客体相互作用。

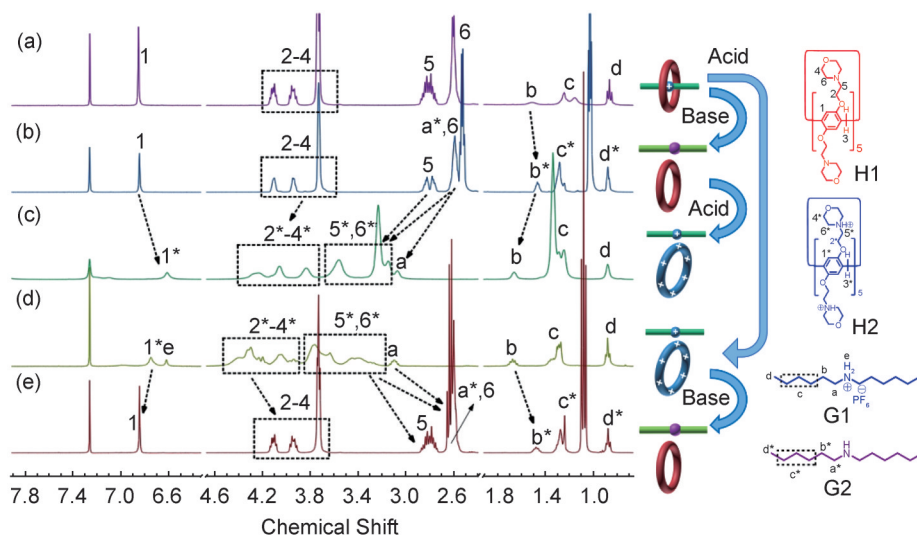


图5 部分 ^1H NMR谱图 (600 MHz, CDCl_3 , 298 K)

(a) $\text{H1} + \text{G1}$; (b) a + 三乙胺 (1.00 μL); (c) b + 三氟乙酸 (55.8 μL); (d) a + 三氟乙酸 (18.6 μL); (e) d + 三乙胺 (1.00 μL)
(H1 和 G1 的浓度均为 5.00 mmol/L。)

Fig. 5 Partial ^1H NMR spectra (600 MHz, CDCl_3 , 298 K)

(a) $\text{H1} + \text{G1}$; (b) a + triethylamine (1.00 μL); (c) b + trifluoroacetic acid (55.8 μL); (d) a + trifluoroacetic acid (18.6 μL); (e) d + triethylamine (1.00 μL)

(The concentration of H1 and G1 are both 5.00 mmol/L.)

主体 H1 和客体 G1 的主客体络合的双重响应性的可逆性研究如下所述。如图 5 的核磁共振氢谱图所示,在 [2] 准轮烷的氘代氯仿溶液中加碱后, G1 被去质子化形成了 G2, G2 上的质子 H_{a^*} 的信号峰重新出现, 并且 H_{a^*} 和 H_{b^*} 的信号峰回到低场(图 5(a)和(b)), 表明主体 H1 和客体 G1 形成的 [2] 准轮烷在碱性条件下解离。紧接着, 继续向该溶液加酸后(图 5(c)), H1 上的质子 H_1 的信号峰向高场移动, 质子 H_2 至 H_6 的信号峰向低场移动, 表明 H1 被质子化形成了 H2, G1 上的质子 H_a 和 H_b 的信号峰回到低场, 表明在酸性条件下, [2] 准轮烷发生了解离。这一主客体络合的双重 pH 响应性的过程通过先加酸再加碱也能实现。如图 5(d) 所示, 向 [2] 准轮烷的氘代氯仿溶液中加酸后, H1 上的质子 H_1 的信号峰向高场移动, 质子 H_2 至 H_6 的信号峰向低场移动, 表明 H1 被质子化形成了 H2, 并且 G2 上的质子 H_{a^*} 和 H_{b^*} 的信号峰重新出现, H_{b^*} 和 H_{c^*} 的信号峰回到低场且恢复了裂分的情况, 表明主体 H1 和客体 G1 形成的 [2] 准轮烷在酸性条件下解离, 继续加碱后, H2 上的质子 H_1 的信号峰回到低场, 质子 H_2 至 H_6 的信号峰回到高场, 表明其恢复成了 H1, G2 上的质子 H_{a^*} 的信号峰重新

出现, 并且 H_{a^*} 和 H_{b^*} 的信号峰回到低场[图 5(e)], 表明主体 H1 和客体 G1 形成的 [2] 准轮烷在碱性条件下解离。以上结果表明, 在中性条件下, H1 和 G1 发生主客体络合形成 [2] 准轮烷。该主客体体系具有双重 pH 响应性: 在酸性条件下, 主体 H1 被质子化转变成 H2, 从而与客体 G1 解络合; 在碱性条件下, 客体 G1 转变成 G2, 主客体络合物也发生解离, 并且酸性和碱性条件下的状态可以通过加碱或者加酸发生可逆转换。

2.3 基于主体 H1 和客体 G1 的双重 pH 响应性主客体络合的逻辑门的构筑

利用上述基于主体 H1 和客体 G1 的双重 pH 响应性主客体体系, 按照方案 1(c) 构筑了一种逻辑门体系, 如表 1 所示, 状态 0, 即 [2] 准轮烷, 和酸(输入 = 1, 1; 0, 0; 0) 的同时存在将导致 [2] 准轮烷解离, 形成释放出客体 G1 以及自由的 H2 的状态(状态 1 输出 = 1)。同时, 状态 0, 即 [2] 准轮烷, 和碱(输入 = 1, 0; 1, 0; 0) 的同时存在将导致 [2] 准轮烷解离, 形成释放客体 G2 以及自由的 H1 的状态(状态 2 输出 = 1)。当状态 0、酸和状态 1, 也就是 [2] 准轮烷、酸以及加酸后的 [2] 准轮烷(即状态 1)(输入 = 1, 1;

0, 1; 0)的同时存在将导致[2]准轮烷解离,形成释放客体G2以及自由的H1的状态,即输出状态1(状态1输出=1)。同样地,当状态0、碱和状态2(输入=1, 0; 1, 0; 1), 状态0, 即[2]准轮烷, 碱以及加碱后的[2]准轮烷(即状态2)(输入=1, 0; 1, 0; 0)的同时存在将导致[2]准轮烷解离,形成释放客体G2以及自由的H1的状态(状态2输出=1)。当状态1, 即加酸后的[2]准轮烷, 和碱(输入=0, 0; 1, 1; 0)的同时存在将导致H2去质子化形成H1, G1转变成G2, 即输出状态2(状态2输出=1)。当状态1, 即加酸后的[2]准轮烷, 和酸(输入=0, 1; 0, 1; 0)的同时存在将会维持H2和G1无主客体作用力混合的状态, 即输出状态1(状态1输出=1)。当状态2, 即加碱后的[2]准轮烷, 和酸(输入=0, 1; 0, 0; 1)的同时存在将导致H1质子化形成H2, 与G1无主客体作用力混合的状态, 即输出状态1(状态1输出=1)。当状态2, 即加碱后的[2]准轮烷, 和碱(输入=0, 0; 1, 1; 0)的同时存在将会维持H1和G2无主客体作用力混合的状态, 即输出状态2(状态2输出=1)。

表1 基于H1和G1的逻辑门真值表

Table 1 The truth table of the logic gate based on H1 and G1

| Input 1 | Input 2 | Input 3 | Input 4 | Input 5 | Output 1 | Output 2 |
|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|
| State 0 | Acid | Base | State 1 | State 2 | State 1 | State 2 |
| 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 |
| 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 |
| 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 |

3 结论

本文通过吗啉基团修饰的柱[5]芳烃主体H1与有机胺盐客体分子G1之间的主客体相互作用成功构筑了分子逻辑门。主体H1与有机胺盐客体分子G1之间的主客体识别具有pH响应性:在中性条件下, H1和G1发生主客体络合形成[2]准轮烷;在酸性条件下, 主体H1被质子化转变成H2, 从而与客体G1解络合;在碱性

条件下, 客体G1转变成G2, [2]准轮烷也发生解离。在这一体系中, 可以将[2]准轮烷、酸和碱作为输入信息, 在不同的组合条件下输出不同的信息, 从而实现了基于柱芳烃的分子逻辑门的构筑。本研究不仅拓展了柱芳烃在逻辑门领域的应用, 而且为逻辑门的构筑提供了新思路, 有望在下一代分子逻辑门的开发中发挥关键作用, 为制备适应性智能材料奠定理论基础。

参考文献:

- LEISEGANG M, CHRIST A, HALDAR S, *et al.* Molecular Chains: Arranging and Programming Logic Gates [J]. *Nano Lett*, 2021, **21**(1): 550–555. DOI: 10.1021/acsnanolett.0c03984.
- LIU L J, LIU P P, GA L, *et al.* Advances in Applications of Molecular Logic Gates[J]. *ACS Omega*, 2021, **6**(45): 30189–30204. DOI: 10.1021/acsomega.1c02912.
- ERBAS-CAKMAK S, KOLEMEN S, SEDGWICK A C, *et al.* Molecular Logic Gates: The Past, Present and Future[J]. *Chem Soc Rev*, 2018, **47**(7): 2228–2248. DOI: 10.1039/C7CS00491E.
- LI B, ZHAO D S, WANG F, *et al.* Recent Advances in Molecular Logic Gate Chemosensors Based on Luminescent Metal Organic Frameworks[J]. *Dalton Trans*, 2021, **50**(42): 14967–14977. DOI: 10.1039/d1dt02841c.
- CHEN Y H, WANG Y Z, YANG Y G, *et al.* A Molecular-logic Gate for COX-2 and NAT Based on Conformational and Structural Changes: Visualizing the Progression of Liver Disease[J]. *Chem Sci*, 2020, **11**(24): 6209–6216. DOI: 10.1039/D0SC00574F.
- VISHWESHWARAIAH Y L, CHEN J X, CHIRASANI V R, *et al.* Two-input Protein Logic Gate for Computation in Living Cells[J]. *Nat Commun*, 2021, **12**(1): 6615. DOI: 10.1038/s41467-021-26937-x.
- LI X T, ZHOU P, HU X, *et al.* Cascaded Logic Gates Based on High-performance Ambipolar Dual-gate WSe₂ Thin Film Transistors[J]. *ACS Nano*, 2023, **17**(13): 12798–12808. DOI: 10.1021/acsnano.3c03932.
- YE H Q, RYU K Y, KWON H J, *et al.* Amorphous Fluorinated Acrylate Polymer Dielectrics for Flexible Transistors and Logic Gates with High Operational Stability[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, **15**(27): 32610–32620. DOI: 10.1021/acscami.3c02010.
- LIU P, XIE G H, LI P, *et al.* A Universal Tunable Nanofluidic Diode via Photoresponsive Host-Guest Interactions[J]. *NPG Asia Mater*, 2018, **10**: 849–857. DOI:

- 10.1038/s41427-018-0079-5.
- [10] SAYED M, PAL H. An Overview from Simple Host-guest Systems to Progressively Complex Supramolecular Assemblies[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, **23**(46): 26085–26107. DOI: 10.1039/d1cp03556h.
- [11] KANKANAMALAGE D V D W, TRAN J H T, BELTRAMI N, *et al.* DNA Strand Displacement Driven by Host-guest Interactions[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, **144**(36): 16502–16511. DOI: 10.1021/jacs.2c05726.
- [12] JIANG S Y, MAO W P, MAO D K, *et al.* AND Molecular Logic Gates Based on Host-Guest Complexation Operational in Live Cells[J]. *Chin Chem Lett*, 2022, **33**(2): 881–884. DOI: 10.1016/j.ccl.2021.08.021.
- [13] XIA D Y, WANG P, JI X F, *et al.* Functional Supramolecular Polymeric Networks: The Marriage of Covalent Polymers and Macrocyclic-based Host-guest Interactions [J]. *Chem Rev*, 2020, **120**(13): 6070–6123. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00839.
- [14] OGOSHI T, YAMAGISHI T A, NAKAMOTO Y. Pillar-shaped Macrocyclic Hosts Pillar[n]Arenes: New Key Players for Supramolecular Chemistry[J]. *Chem Rev*, 2016, **116**(14): 7937–8002. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00765.
- [15] ZHANG H C, LIU Z N, XIN F F, *et al.* Metal-ligated Pillararene Materials: From Chemosensors to Multidimensional Self-assembled Architectures[J]. *Coord Chem Rev*, 2020, **420**: 213425. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213425.
- [16] WANG Z Q, WANG X, YANG Y W. Pillararene-based Supramolecular Polymers for Adsorption and Separation [J]. *Adv Mater*, 2024, **36**(4): e2301721. DOI: 10.1002/adma.202301721.
- [17] KATO K, KANEDA T, OHTANI S, *et al.* Per-arylation of Pillar[n]Arenes: An Effective Tool to Modify the Properties of Macrocycles[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, **145**(12): 6905–6913. DOI: 10.1021/jacs.3c00397.
- [18] ZHU H, LIU J K, WU Y T, *et al.* Substrate-responsive Pillar[5]Arene-based Organic Room-temperature Phosphorescence[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, **145**(20): 11130–11139. DOI: 10.1021/jacs.3c00711.
- [19] LI W J, XU W T, WANG X Q, *et al.* Photoresponsive Rotaxane-branched Dendrimers: From Nanoscale Dimension Modulation to Macroscopic Soft Actuators[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, **145**(26): 14498–14509. DOI: 10.1021/jacs.3c04103.
- [20] JIE K C, ZHOU Y J, LI E R, *et al.* Nonporous Adaptive Crystals of Pillararenes[J]. *Acc Chem Res*, 2018, **51**(9): 2064–2072. DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00255.
- [21] HAO M, SUN G P, ZUO M Z, *et al.* A Supramolecular Artificial Light-harvesting System with Two-step Sequential Energy Transfer for Photochemical Catalysis [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, **59**(25): 10095–10100. DOI: 10.1002/anie.201912654.
- [22] LV X Q, XIA D Y, CHENG Y J, *et al.* Supramolecular Hyperbranched Polymer Gels Based on Pillar[5]Arene and Their Applications in Removal of Micropollutants from Water[J]. *Inorg Chem Front*, 2022, **9**(23): 6248–6257. DOI: 10.1039/D2QI01656G.
- [23] XIA D Y, WANG L Y, LV X Q, *et al.* Dual-Responsive [2]Pseudorotaxane on the Basis of a PH-sensitive Pillar [5]Arene and Its Application in the Fabrication of Metallosupramolecular Polypseudorotaxane[J]. *Macromolecules*, 2018, **51**(7): 2716–2722. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00354.
- [24] LIU H, TU J Q, ZHANG C H, *et al.* Selective Complexation of Di-*n*-hexylammonium Salts by Tailed Porphyrin Host[J]. *New J Chem*, 2016, **40**(7): 5679–5682. DOI: 10.1039/C6NJ00045B.