

高阶枝杈型轮烷树状分子研究进展*

徐小琴 王旭庆 王 威 杨海波[†]

(华东师范大学化学与分子工程学院, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 200062, 上海)

摘要 归因其结构和动态特性, 枝杈型轮烷树状分子在人工分子机器和智能材料等领域具有广阔的应用前景. 本文将 3 类不同的枝杈型轮烷树状分子最新的研究进展进行了总结, 重点关注其合成策略、刺激响应性以及应用探究, 期为后续新型轮烷树状分子体系的发展起到有益的指导和促进作用.

关键词 机械互锁分子; 分子机器; 刺激响应性; 聚集诱导发光; 光捕获

中图分类号 O621

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2022244

0 引言

机械互锁分子是指包含机械键或者拓扑键的分子, 包括轮烷、索烃以及分子结等^[1]. 归因其独特的互锁结构, 机械互锁分子在外界刺激作用下可表现出精准可控的动态性, 使得其成为构筑人工分子机器的优势平台^[2]. 在过去几十年间, 通过模仿生物分子机器, 化学家们成功构建了一系列基于机械互锁分子的人工分子机器, 如分子梭、分子肌肉、分子马达和分子泵等, 并在纳米科学和智能材料等领域表现出广阔的应用前景^[3-8]. 2 位该领域的先驱 Sauvage^[9] 和 Stoddart^[10] 被授予了 2016 年诺贝尔化学奖, 这也为机械互锁分子开启了一个新时代.

作为一类典型的机械互锁分子, 轮烷在分子识别、药物传输、超分子催化等领域表现出了广阔的应用前景^[11]. 进一步地, 轮烷还可作为基元砌块用于聚轮烷等高阶机械互锁分子的构筑. 在所得高阶机械互锁体系中, 轮烷基元的动态性被进一步集成和放大, 使得其在人工分子机器和智能材料等领域具有巨大的应用潜力^[12]. 特别地, 将轮烷基元引入树状分子这类经典的大分子体系中, 便衍生了轮烷树状分子这类新型的高阶机械互锁分子体系^[13]. 由于兼具了轮烷的动态性和树状分子的三维超支化结构特性, 轮烷树状分子可表现出许多独特的性质. 例如, 通过将轮烷与树状分子基元相结合, 可显著调节轮烷在特定环境下的溶解度和稳定性等基本性质, 从而有利于拓展它的应用范围. 更为重要的是, 具有刺激响应特性轮烷

基元的引入, 可以赋予所得轮烷树状分子动态以及可切换特性, 使得其可作为优势平台用于新型超分子动态材料的构筑. 基于上述特性和优势, 轮烷树状分子有望在新型人工分子机器、智能材料、分子纳米反应器等领域表现出惊人的应用潜力, 因此也就引起了化学家们的广泛关注^[14].

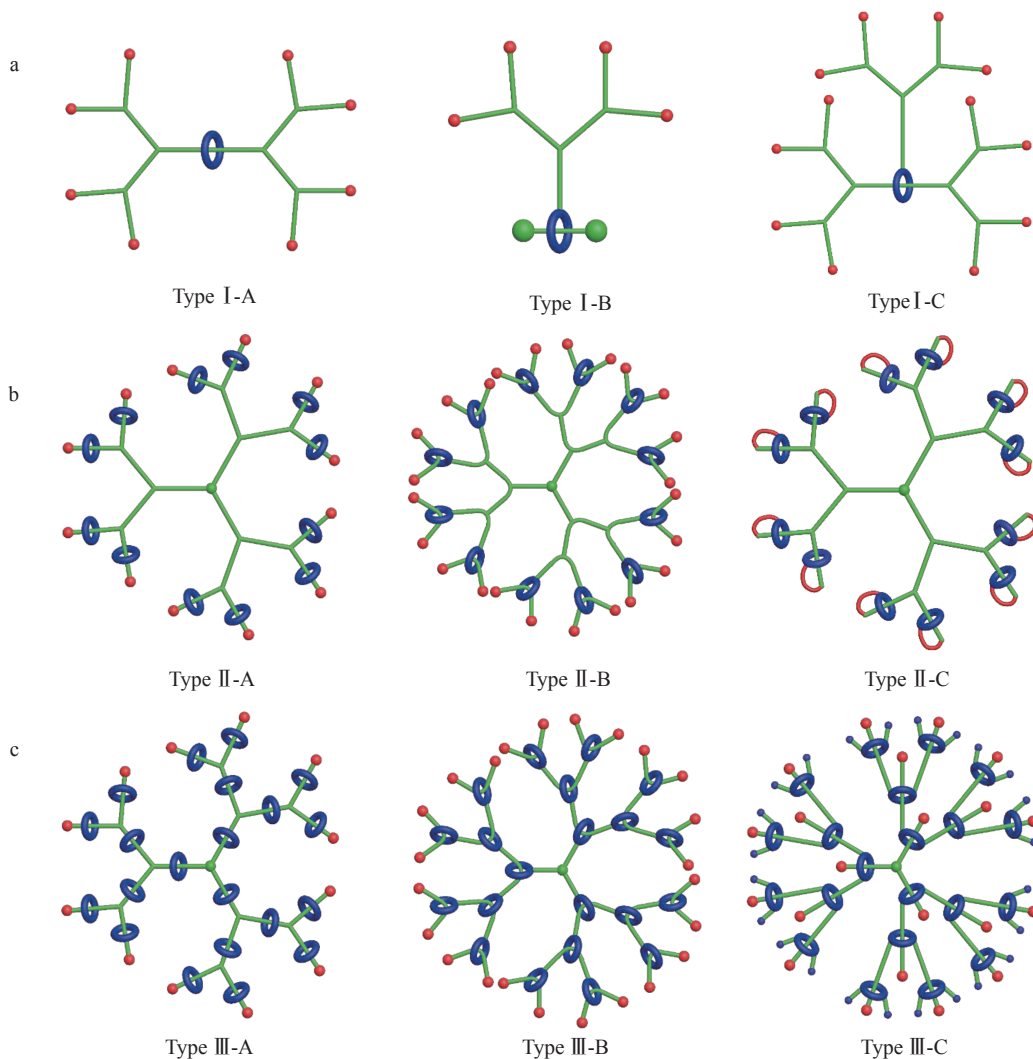
关于轮烷树状分子的分类, Lee 等^[13] 和 Bruns 等^[15] 根据树状分子骨架中轮烷基元的分布位置将其分为 3 类, 分别是核心型 (Type I)、端基型 (Type II) 和枝杈型 (Type III) 轮烷树状分子. 在这 3 类轮烷树状分子中, 轮烷基元分别位于树状分子的中心、末端和枝杈位置; 每一类轮烷树状分子可根据大环组件位置的不同, 再细分为 A 型 (大环位于枝杈上)、B 型 (大环位于枝杈节点上) 和 C 型 (大环同时位于枝杈及节点位置), 其中 C 型结构可看作是 A 型和 B 型这 2 种结构的综合体 (图 1).

在过去近 30 年中, 对于核心型和端基型轮烷树状分子的构筑已被广泛研究, 并已成功将其应用于基因传递、光捕获和分子纳米反应器等各个领域^[16-18]. 然而, 归因于缺乏高效的合成策略, 高阶枝杈型轮烷树状分子的合成仍是一个巨大的挑战, 也限制了对其性质和应用的进一步探索. 直到最近, 得益于新型合成方法的发展, 枝杈型轮烷树状分子的研究取得了重大突破, 不仅成功实现了若干类高代数枝杈型轮烷树状分子的精准合成, 而且对其刺激响应性和应用也进行了研究, 本文将对上述最新进展进行总结.

* 国家自然科学基金资助项目 (92056203)

[†] 通信作者: 杨海波 (1976—), 男, 教授, 博士生导师. 北京师范大学化学系 1998 届本科毕业生、2001 届硕士毕业生. 研究方向: 有机超分子化学. E-mail: hbyang@chem.ecnu.edu.cn

收稿日期: 2022-05-07



a. 以轮烷基元为核心的 I 型; b. 以轮烷基元为端基的 II 型; c. 以轮烷基元为枝杈的 III 型。

图 1 3 类轮烷树状分子的卡通示意

1 Type III-A 轮烷树状分子

在 Type III-A 轮烷树状分子中, 轮烷基元中的轴组件作为树状分子的枝杈, 其大环组件则环绕在每一个枝杈上形成独立的轮烷基元。2007 年, Kim 等^[19]首次实现了第 1 例 Type III-A 准轮烷树状分子, 这也是枝杈型轮烷树状分子中最早的合成报道。其构筑策略为: 通过在不同识别位点上选择性结合不同空腔大小的葫芦脲大环 CB[6] 和 CB[8], 应用超分子自分类自组装实现树状分子骨架的构筑(图 2)。但遗憾的是该体系最高只能到第 2 代, 且其骨架稳定性也不高。

为了实现高阶 Type III-A 轮烷树状分子的制备, 2015 年, 杨海波课题组选用基于柱芳烃-长链烷烃的主客体复合物作为轮烷基元, 设计合成了有机金属 [2] 轮烷 **1** 作为关键构筑基元。[2] 轮烷 **1** 整体呈电中性, 且其在常见有机溶液中表现出优良的溶解性和稳定性, 这也解决了轮烷树状分子后续的分离纯化难题。此外, 在该轮烷基元中, 2 个封端基团分别为单取

代铂炔基元及含硅保护基的双炔基元, 可作为反应生长位点实现目标轮烷树状分子的生长。从该关键构筑基元出发, 以三齿的均三炔苯作为核基元, 应用可控发散策略, 通过形成铂炔键作为生长反应, 成功实现了一系列 Type III-A 轮烷树状分子 **RD-G_n** 的精准构筑, 最高代数至 4 代。值得一提的是, 4 代的轮烷树状分子 **RD-G₄** 是一个 [46] 轮烷体系, 其骨架中含有 45 个分立的轮烷基元, 使其成为迄今为止合成得到的最复杂的分立多轮烷体系(图 3)^[20]。

然而, 在上述工作中, 由于轮烷基元缺乏多个识别位点, 导致所合成的轮烷树状分子不具动态性, 这就限制了对刺激响应性质的研究和进一步的应用探索。于是杨海波课题组通过在轮烷基元的轴组件中进一步引入脲基识别位点, 构筑了 [2] 轮烷 **2**。在该轮烷基元中, 由于轴上脲基基元与柱芳烃大环组件上的乙氧基的氢键作用, 大环组件最初位于脲基作用位点。当加入 DMSO 溶剂分子或醋酸根阴离子作为

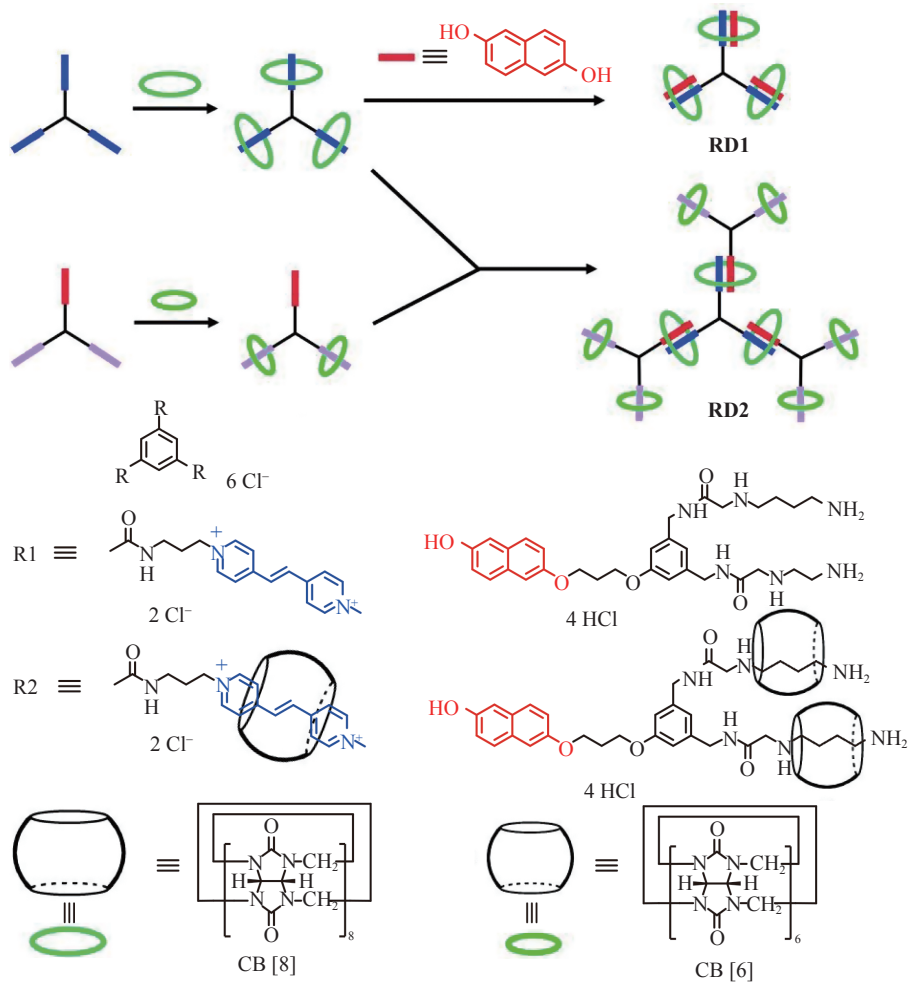


图 2 通过自分类自组装策略用于 Type III-A 型轮烷树状分子 RD1-2 的构筑

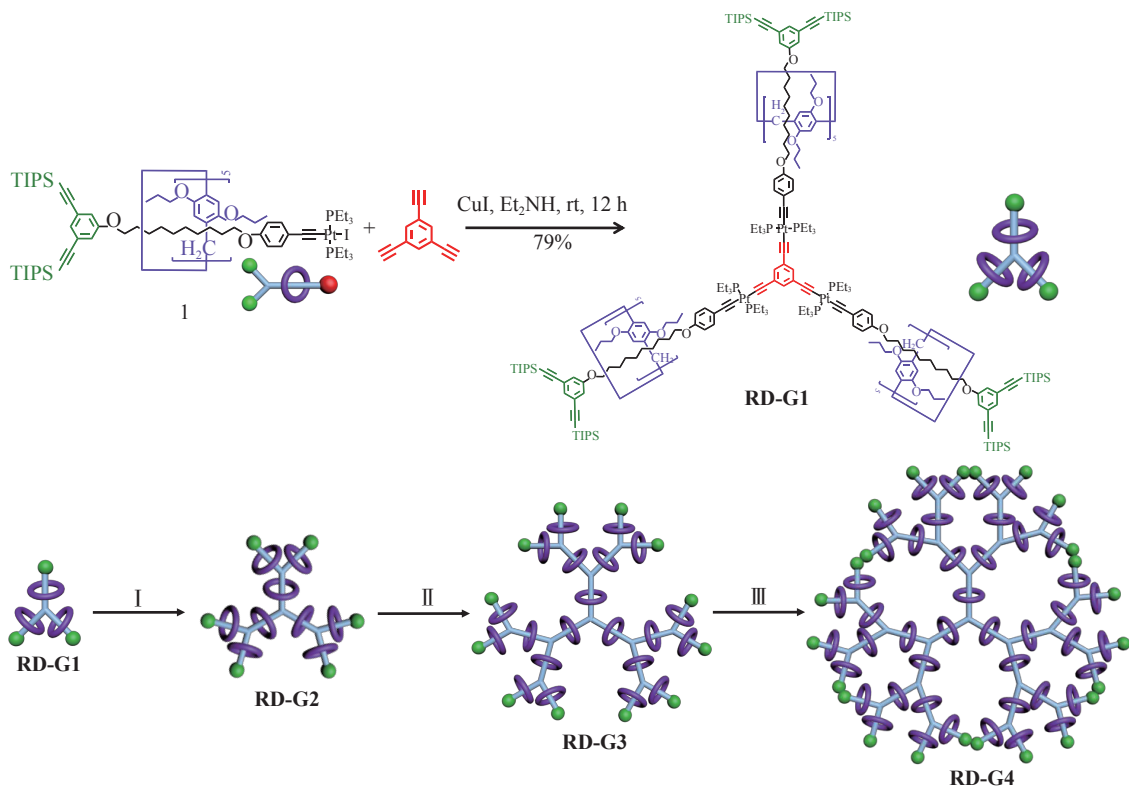
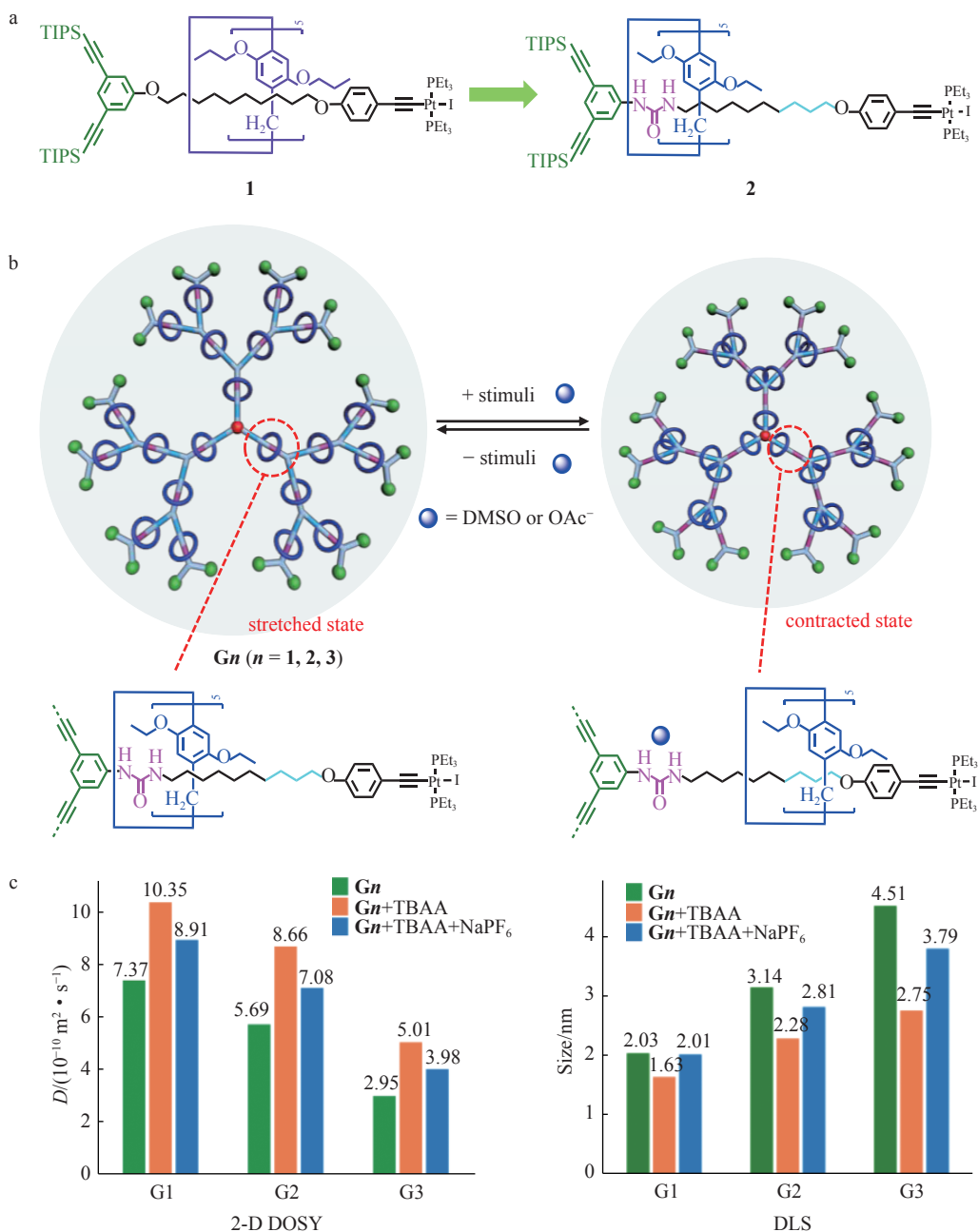


图 3 以 [2] 轮烷 1 为关键构筑基元, 通过可控发散法合成含有 45 个分立轮烷基元的 4 代枝权型轮烷树状分子 RD-G4

竞争客体与脲基发生作用后,柱芳烃大环沿轴发生移动至烷基作用位点,从而表现出溶剂及阴离子双重刺激响应性,这也为轮烷树状分子的刺激响应性奠定了基础。从[2]轮烷**2**出发,应用相同的可控发散策略,首次实现了刺激响应型 Type III-A 轮烷树状分子 **G_n** 的构筑,最高可至第3代,其骨架中含有21个轮烷基元。正如所预期的那样,DMSO 溶剂分子或醋酸根阴离子的加入或移除,可精准调控轮烷树状分子骨架中大环组件沿轴发生定向运动,进而引起整个轮烷树状

分子尺寸的变化,从而成功实现了双刺激响应型轮烷树状分子的首次构筑(图4)。该类轮烷树状分子在外界刺激作用下的尺寸变化具有代数效应,高代数的轮烷树状分子表现出更高的收缩率,这也进一步说明了该体系具有集成放大性,从而为轮烷树状分子在智能响应型材料等领域的应用奠定了基础^[21]。

在成功解决高代数枝杈型轮烷树状分子的合成问题后,需考虑如何进一步将特定的官能团引入轮烷树状分子骨架中。更为重要的是,轮烷树状分子的精



a. 用于双刺激响应轮烷树状分子 **G_n** 合成的关键 [2] 轮烷基元砌块 **2** 的结构, 其中脲基基元(粉色部分)为刺激响应位点; b. 通过添加或去除 DMSO 分子或醋酸根阴离子引发轮烷树状分子 **G₃** 在拉伸和收缩状态之间可逆转变的卡通示意; c. 由二维 DOSY 和 DLS 验证 **G_n** ($n=1, 2, 3$) 的可逆尺寸调控过程。

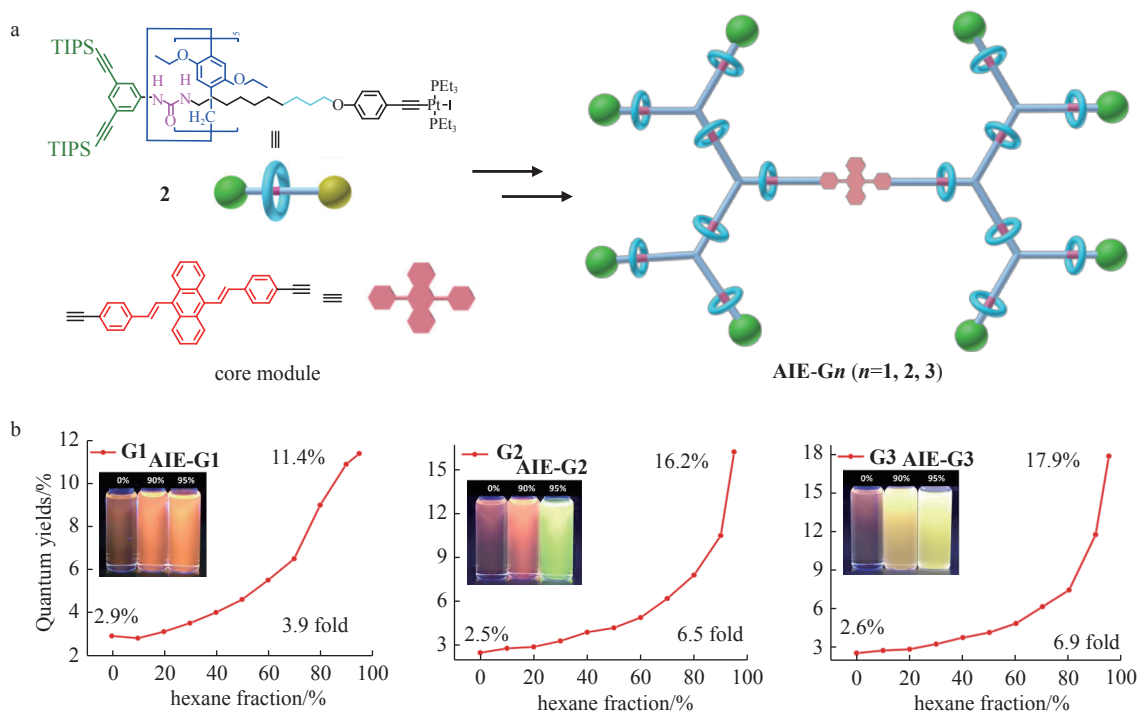
图4 双刺激响应型轮烷树状分子的构筑

准官能团化与其可控动态性的结合将为构建新型的刺激响应型超分子体系注入新的活力,因此具有重要的意义. 2019年,杨海波课题组将具有聚集诱导发光性质的9,10-二苯乙炔基蒽(DSA)基团引入Type III-A轮烷树状分子骨架中作为核心基元,选用[2]轮烷**2**作为构筑基元,通过发展的可控发散策略成功构建了具有聚集诱导发光性质的轮烷树状分子**AIE-Gn**,最高可至第3代. 该类功能化轮烷树状分子表现出典型的聚集诱导发光特性,且其聚集诱导发光行为具有代数依赖性(图5). 通过比较该类轮烷树状分子在聚集前后的荧光量子产率可以发现:随着树状分子代数的增加,其聚集诱导发光效应也逐步增强,这有望为构建具有可调发射的聚集诱导发光材料提供了一个优势的平台^[22].

在上述工作中,轮烷树状分子骨架中仅在其核心处引入了一个特定的光官能团. 事实上,归因于轮烷树状分子特定的骨架结构,还可以通过在轮烷基元的轴组件或大环组件上进行功能化,从而可得到一系列官能团种类、数量及位置精准可控的功能化轮烷树状分子,这对研究一些重要的光物理过程如光捕获和光敏化具有重要意义. 此外,对于上述的轮烷树状分子体系,其枝杈上可高效引入多个铂原子,从而有望增加重原子效应. 而且轮烷树状分子三维刚性结构的存在,使其可在避免聚集荧光猝灭效应的前提下精

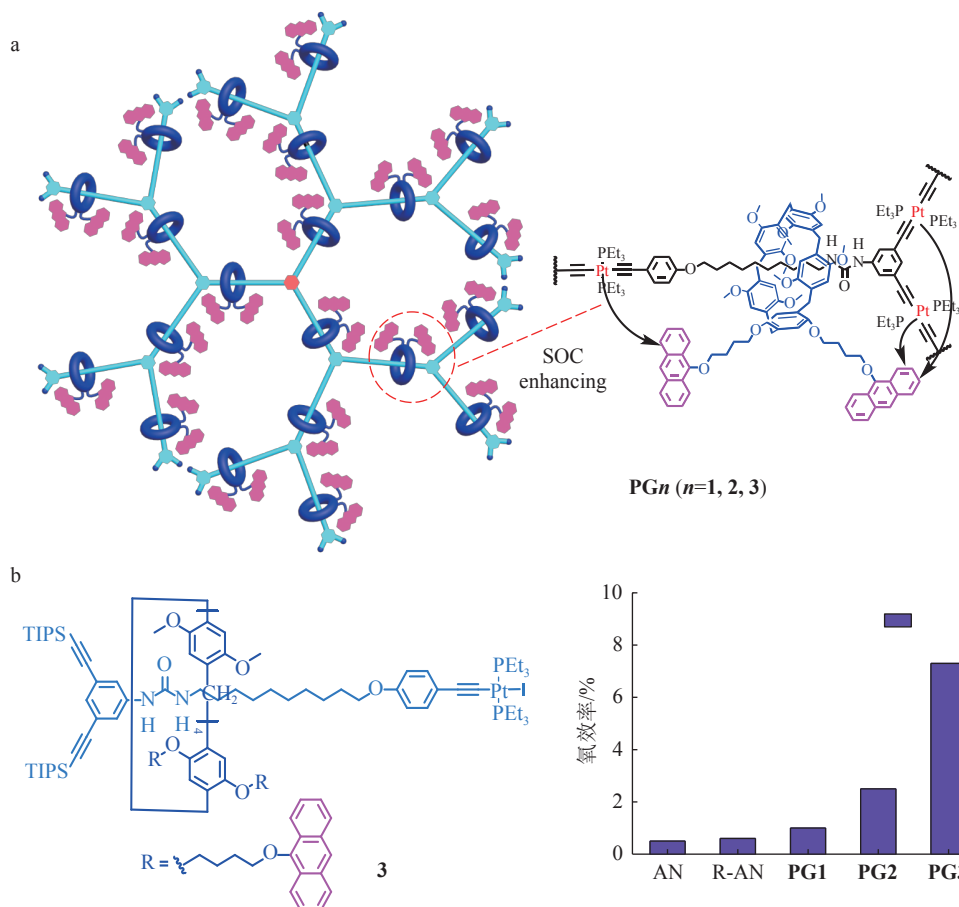
准引入多个光敏剂,从而将有效提高光敏化效率. 考虑到轮烷树状分子上述独特的优势,2020年杨海波课题组进一步将2个蒽基元作为光敏剂引入大环组件上,设计合成了轮烷基元砌块**3**,并进一步通过可控发散法合成了轮烷树状分子**PGn**. 最高至3代,其骨架中含有多达42个光敏剂及21个铂原子(图6-a). 正如预期的那样,该体系表现出代数依赖的光敏化效率,**PG1**、**PG2**和**PG3**的单线态氧产率分别为大环组件的1.8、4.5和13.3倍(图6-b). 随着轮烷树状分子代数的增长,归因于轮烷树状分子的三维刚性骨架和铂原子的重原子效应,使得光敏基团系间窜越(intersystem crossing, ISC)效应大大提高,从而提高了其光敏化效率^[23].

同年,基于轮烷树状分子所具有的三维超支化结构以及轮烷所具有的独特动态性,该课题组进一步构建了一类基于轮烷树状分子的新型动态人工光捕获体系. 如图7所示,通过应用轮烷基元**3**中的蒽基团作为能量供体,并在轮烷树状分子骨架核心位置引入锌卟啉作为能量受体,通过可控发散法合成了具有高达56个蒽单元均匀分布于树状分子骨架的3代轮烷树状分子**LG3**. 由于该轮烷的轴组件中含有脲基响应位点,通过加入或移除醋酸根阴离子作为刺激源,大环组件沿轴发生定向移动,可进一步精准调控供受体间的距离. 更为重要的是,伴随着该刺激响应过



a. 以 DSA 为核心基元、[2]轮烷 **2** 为构筑基元合成具有 AIE 活性的轮烷树状分子 **AIE-Gn**; b. **AIE-Gn** 在具有不同正己烷含量的二氯甲烷/正己烷体系中的荧光量子产率

图 5 轮烷树状分子的聚集诱导发光特性



a. 多达 21 个铂原子和 42 个光敏基团的轮烷树状分子 **PG3** 的卡通示意及其增强的系间窜越机制; b. [2] 轮烷 **3** 的结构(左), 大环、[2] 轮烷 **3** 以及 **PGn** ($n=1, 2, 3$) 的单线态氧效率对比(右)

图 6 光敏化效率增强的轮烷树状分子的精准构筑

程,可精准调节该轮烷树状分子体系的能量转移效率及天线效应,成功构建了一类新型动态人工光捕获系统(图 7-b),这也为该类轮烷树状分子在可切换光催化领域的实际应用提供了可能^[24].

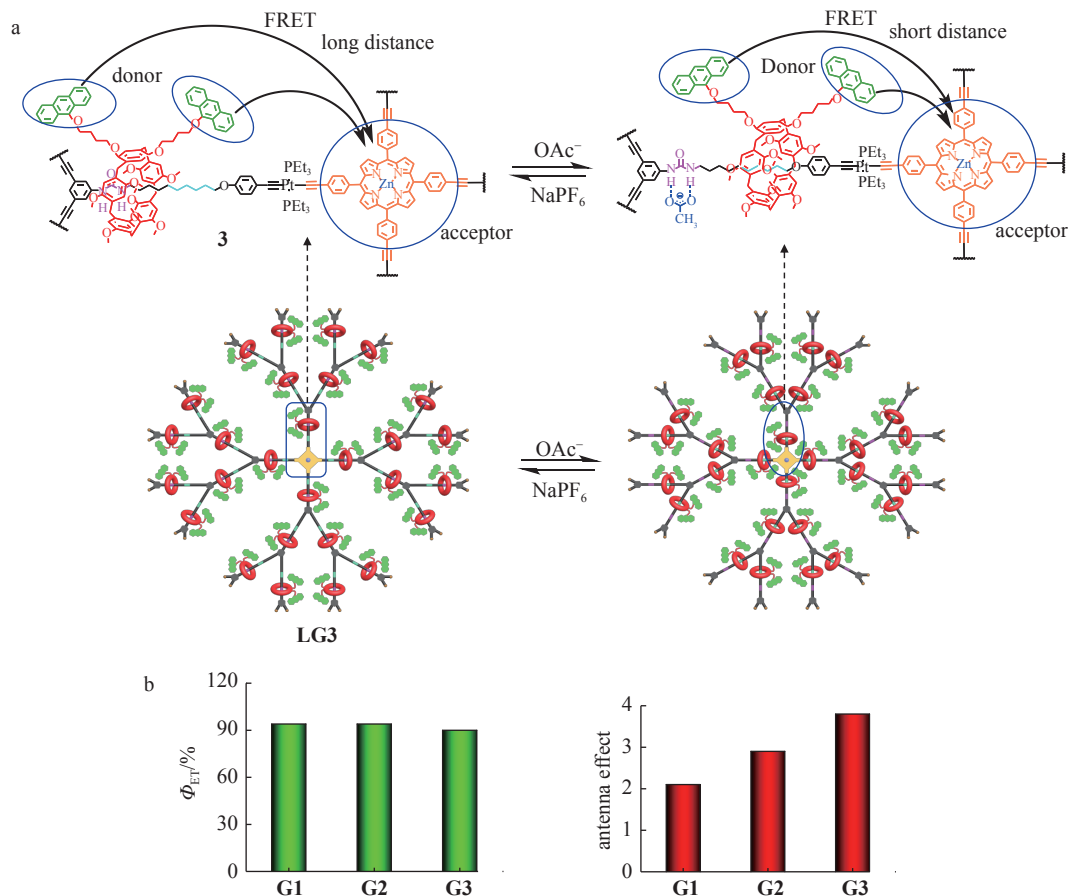
2 Type III-B 轮烷树状分子

在 Type III-B 轮烷树状分子中,轮烷基元的大环组件位于树状分子的枝杈节点位置,其轴组件则作为枝杈的一部分与大环组件形成互锁结构.早在 2001 年, Osswald 等^[25]便对 Type III-B 轮烷树状分子的合成进行了探索,最终通过收敛法成功合成了一代 Type III-B 轮烷树状分子.为解决高代数 Type III-B 轮烷树状分子的合成难题,梁湛辉课题组选用冠醚-季铵盐络合体系作为轮烷基元,应用炔基-叠氮加成环化反应这一高效的点击化学反应作为树状分子生长反应,应用收敛法成功实现了高达 3 代的 Type III-B 轮烷树状分子 **TB-Gn** 的合成(图 8);进一步尝试了 4 代 Type III-B 轮烷树状分子的合成,但可能是由于体系的多电荷结构以及位阻效应等原因,最终只得到了 4 代轮烷树状分子的枝杈 **TB-G4'**.在所得的 Type

III-B 轮烷树状分子 **TB-Gn** 中,其轮烷基元中含有三唑基元,其可作为冠醚大环的第二识别位点.因此,添加 DBU 和 TFA 对该轮烷树状分子进行了去质子化和重新质子化,核磁研究确证了该轮烷树状分子的可逆运动性质,并进一步通过包封抗癌药物苯丁酸氮芥对其在药物输运方面的潜在应用进行了探究^[26].

3 Type III-C 轮烷树状分子

2016 年,诺贝尔化学奖获得者 Stoddart 等^[15]首次提出 Type III-C 轮烷树状分子结构,其兼具了上述 Type III-A 和 Type III-B 轮烷树状分子的结构特性;骨架中轮烷基元的大环组件同时位于树状分子的枝杈和节点位置,轴组件则作为树状分子的枝杈与大环组件形成互锁结构.值得一提的是,相比于上述的 2 类枝杈型轮烷树状分子,由于其大环组件的特殊位置,其在刺激响应下有望表现出更为显著的响应性,因此在构筑智能材料领域具有更好的优势.实际上,早在 2013 年, Li 等^[27]就利用了关环法合成了符合 Type III-C 轮烷树状分子结构特征的杂轮烷结构,由于该体系缺乏轮烷树状分子的生长位点,仅能合成到 1 代,无



a. 通过加入或去除醋酸根阴离子对轮烷树状分子 **LG3** 的 FRET 过程及光捕获性能进行可逆调控; b. 不同代数的轮烷树状分子 **LG_n** ($n=1, 2, 3$) 的能量传递效率(左)及天线效应(右)的对比

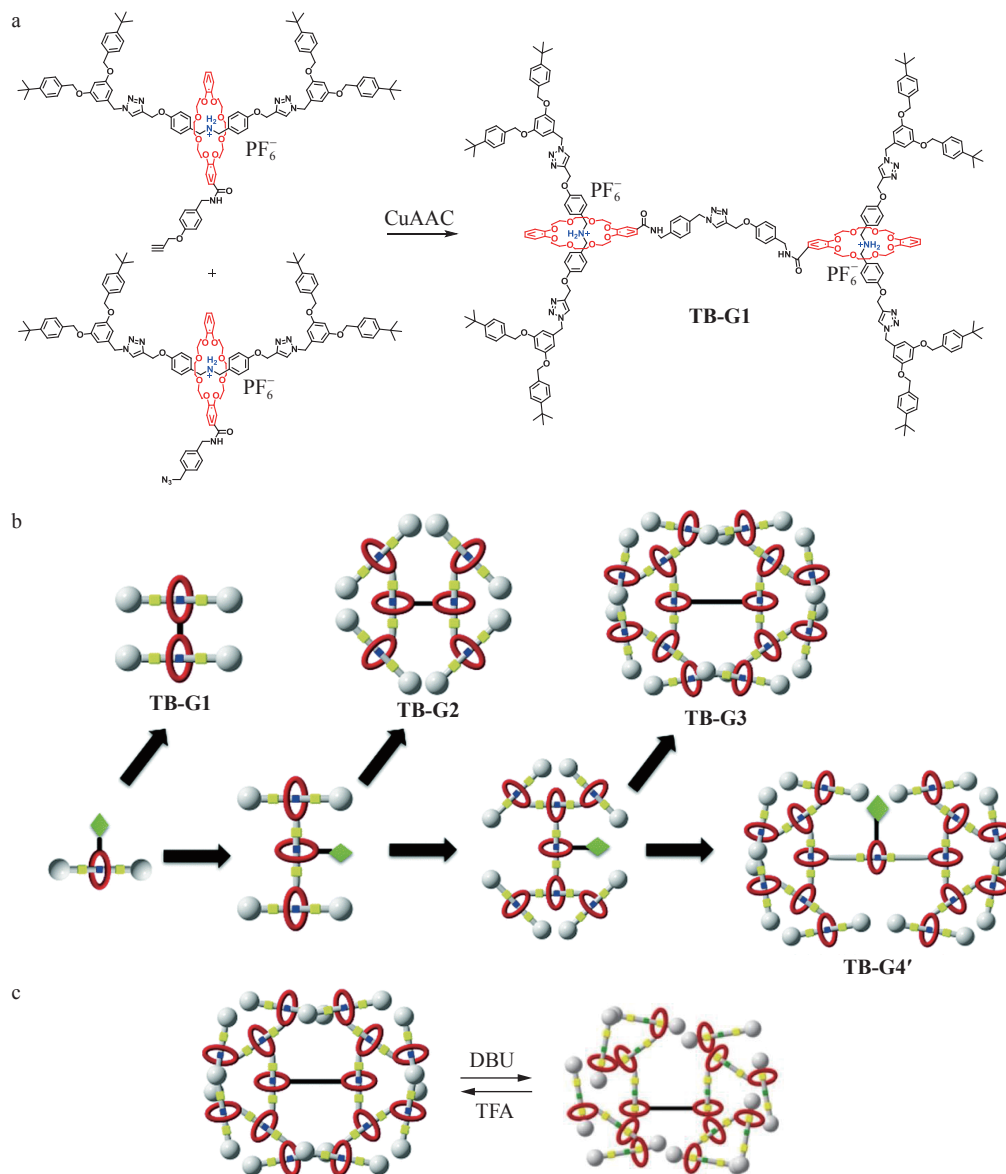
图 7 基于轮烷树状分子的新型动态人工光捕获体系

法实现高代数轮烷树状分子的合成。直到 2019 年,杨海波课题组通过在大环和轴组件上同时引入反应位点,设计合成了 [2] 轮烷基元 **4** 作为关键基元砌块。进一步应用其所发展的逐级可控发散策略,成功实现了一系列 Type III-C 轮烷树状分子 **TC-G_n** 的首次合成,最高可达第 4 代。类似地,由于轮烷基元轴组件中脲基识别位点的引入,该类轮烷树状分子也可在醋酸根阴离子的加入和移除作用下实现对其尺寸进行可逆的调节,并表现出有趣的代数效应,使得其在药物递送、智能材料以及可切换型催化等领域表现出巨大的潜力(图 9)^[28]。

同年,梁湛辉课题组通过收敛法合成了 2 类 2 代 Type III-C 轮烷树状分子 **TC-RD** 和 **TC-RD'**,其中 **TC-RD'** 是由 **TC-RD** 经一步甲基化反应制备得到(图 10)。由于轮烷树状分子骨架中同时含有二级铵盐和三唑或三唑鎓基元作为识别位点,进一步研究其酸碱刺激响应性,结果显示:未甲基化的轮烷树状分子 **TC-RD** 在碱性环境下趋于收缩;而甲基化的轮烷树状分子 **TC-RD'** 在碱性环境下趋于扩张,且相应的变化可导致尺寸的动态调控。此外,轮烷树状分子

TC-RD 在中性状态下可通过静电和疏水作用络合苯丁酸氮芥及石胆酸药物分子。研究表明:该中性轮烷树状分子在动物体内主要聚集在小鼠的脾脏和肝脏处,可从小鼠体内完全清除,这也使得该体系有望通过酸碱控制的药物释放进行一系列生物应用^[29]。

基于对以轮烷树状分子为优势平台构建新型人工光捕获系统的持续研究,杨海波课题组将经典的聚集诱导发光基元四苯乙烯作为封端引入轮烷基元轴组件中,设计合成了新型的 [2] 轮烷基元 **5**,并以此为基础通过可控发散法首次合成了第 1 例最高至 3 代的枝杈型聚集诱导发光轮烷树状分子 **TPE-G_n**(图 11)。由于骨架结构中脲基识别位点的存在,所得的轮烷树状分子表现出有趣的多级聚集行为。少量不良溶剂甲醇分子的加入,首先与脲基发生作用使得树状分子骨架发生收缩,进一步提高甲醇的量则引起轮烷树状分子的聚集,表现出典型的聚集诱导发光行为。基于该类新型聚集诱导发光树状分子,通过选择曙红 Y(ESY)作为荧光能量受体,成功构建了一例新型人工光捕获体系,其能量传递效率和天线效应均表现出代数效应,且随代数增长而增强。该光捕获体系可进



a. 通过铜催化叠氮炔环加成反应(CuAAC)合成1代 Type III-B 型轮烷树状分子 **TB-G1**; b. 应用收敛法实现轮烷树状分子 **TB-G_n** 合成的卡通示意; c. **TB-G3** 在 DBU 或 TFA 作为刺激下的可逆动态转化卡通图。

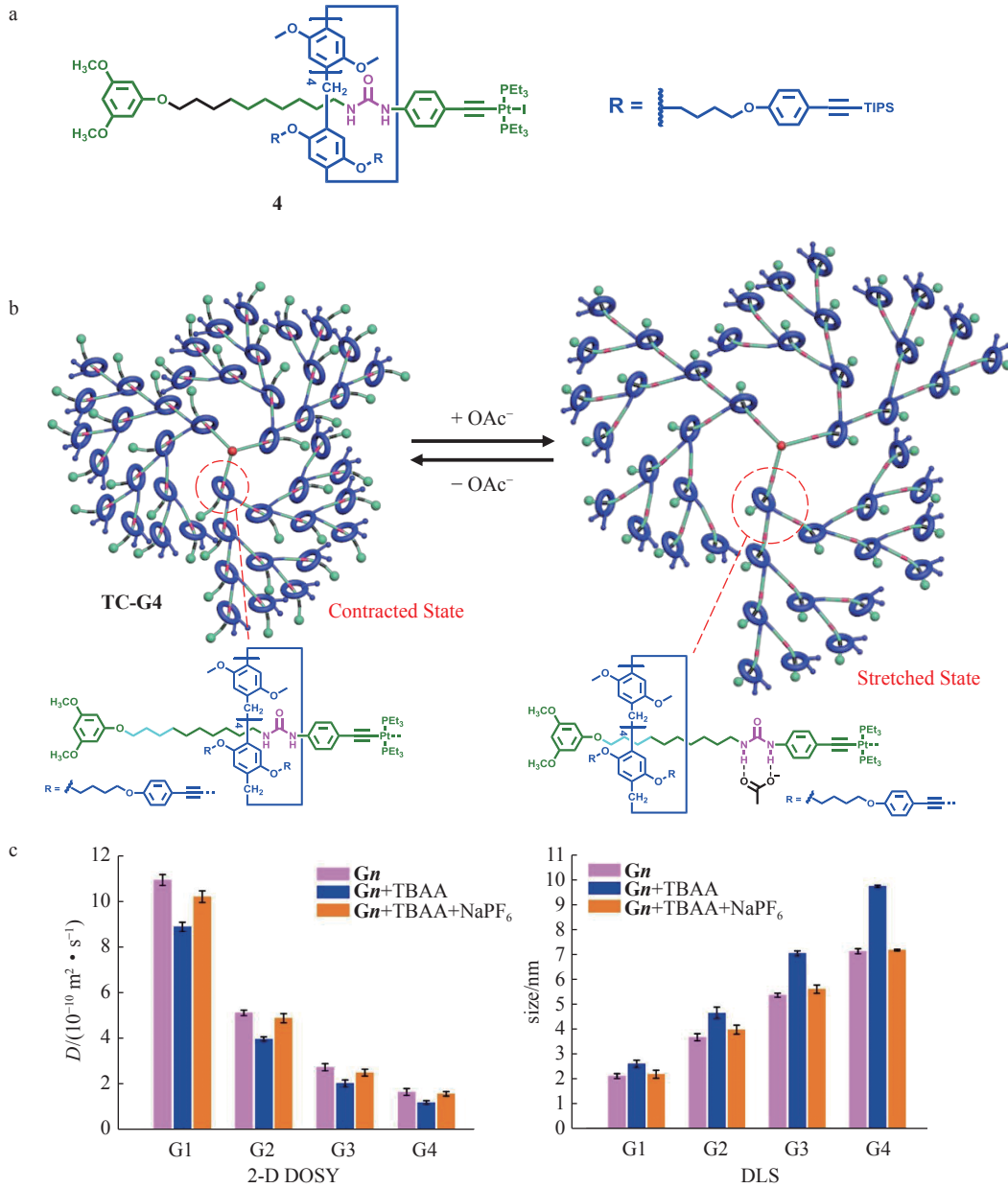
图 8 通过收敛法实现 Type III-B 轮烷树状分子的构筑

一步用作光氧化和交叉脱氢偶联反应的高效光催化剂, 均具有类似的代数效应, 因此该类新型轮烷树状分子将有望用于新型光响应智能材料及高效光催化领域^[30]。

最近, 通过同时采用 [2] 轮烷基元 **3** 和 **5** 作为关键基元砌块以及四乙炔基苧作为核心基元, 该课题组还成功实现一类新型轮烷树状分子体系 **HRD-G_n** 的成功构筑(图 12)。对于 **HRD-G2** 和 **HRD-G3** 来说, 兼具 Type III-A 和 III-C 的结构特征, 可以看作是一类新型的杂轮烷树状分子体系。对于所得的轮烷树状分子, 苧和四苯乙烯单元被精确引入树状分子骨架中作为能量供体, 中心的苧基元可作为能量受体, 因此其具有较高的光捕获效率及天线效应, 具有代数效应^[31]。

4 总结与展望

近些年来, 通过发展新型构筑策略和关键轮烷构筑基元, 一系列高阶枝权型轮烷树状分子被成功构筑, 最高可至 4 代。在合成取得突破的基础上, 对枝权型轮烷树状分子的刺激响应性质的研究也得以进行, 对其应用范围进行了拓展。由于兼具了轮烷基元的可控动态性以及树状分子的三维超支化结构特点, 所得的枝权型轮烷树状分子在光捕获、光敏化以及光催化等领域表现出了潜在的应用前景。到目前为止, 关于高阶枝权型轮烷树状分子的研究还处于起步阶段, 仅有本文中讨论的为数不多的例子, 特别是轮烷树状分子的结构多样性还亟待拓展, 因此如何发展新的合成策略来实现具有结构及性质多样性的枝权型



a. [2] 轮烷 4 的结构; b. 添加或去除醋酸根阴离子引发的轮烷树状分子 TC-G4 的拉伸和收缩状态之间可逆转变的卡通示意图; c. 由二维 DOSY 和 DLS 验证 TC-Gn (n=1, 2, 3, 4) 的可逆尺寸调控过程。

图 9 利用逐级可控发散策略首次实现高代数 Type III-C 轮烷树状分子的构筑

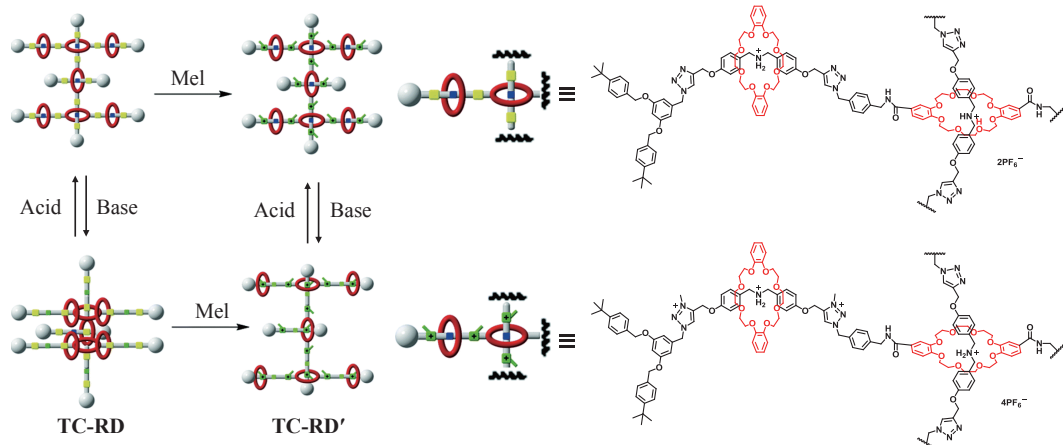
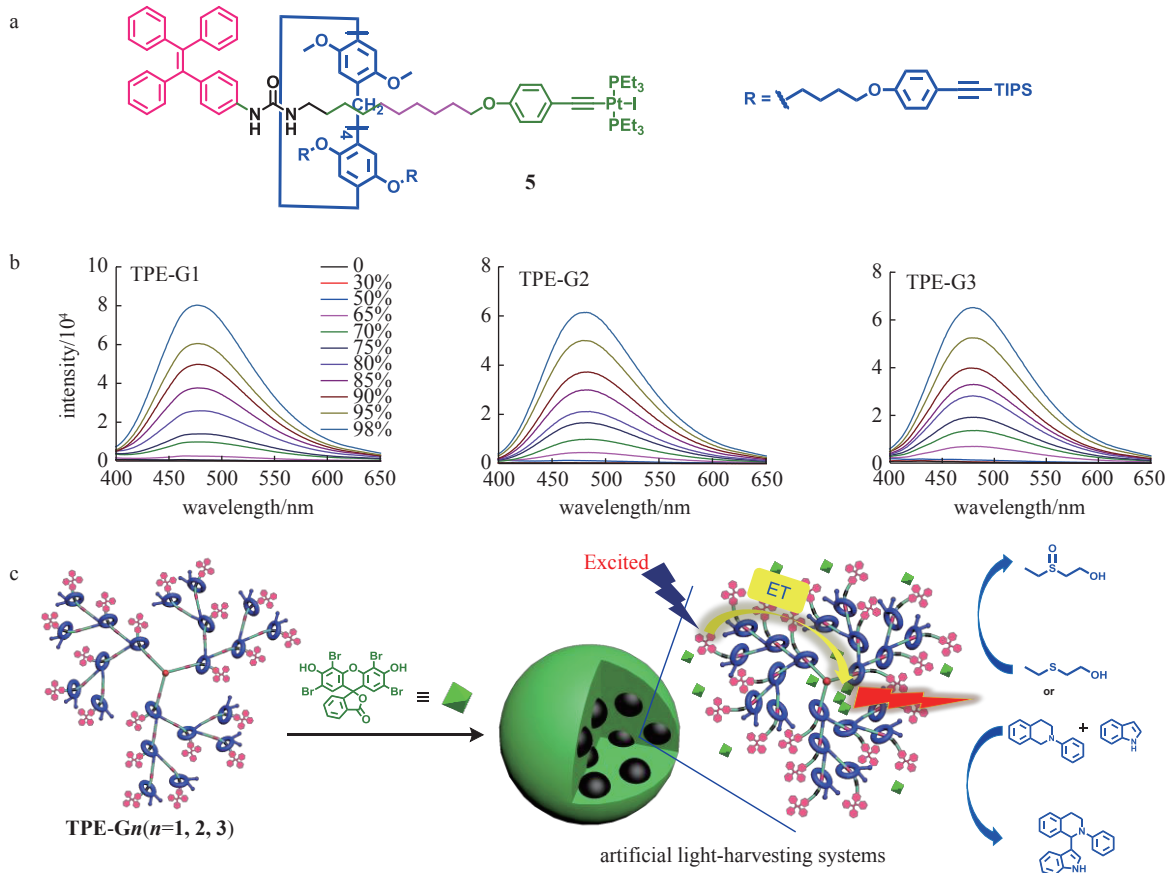
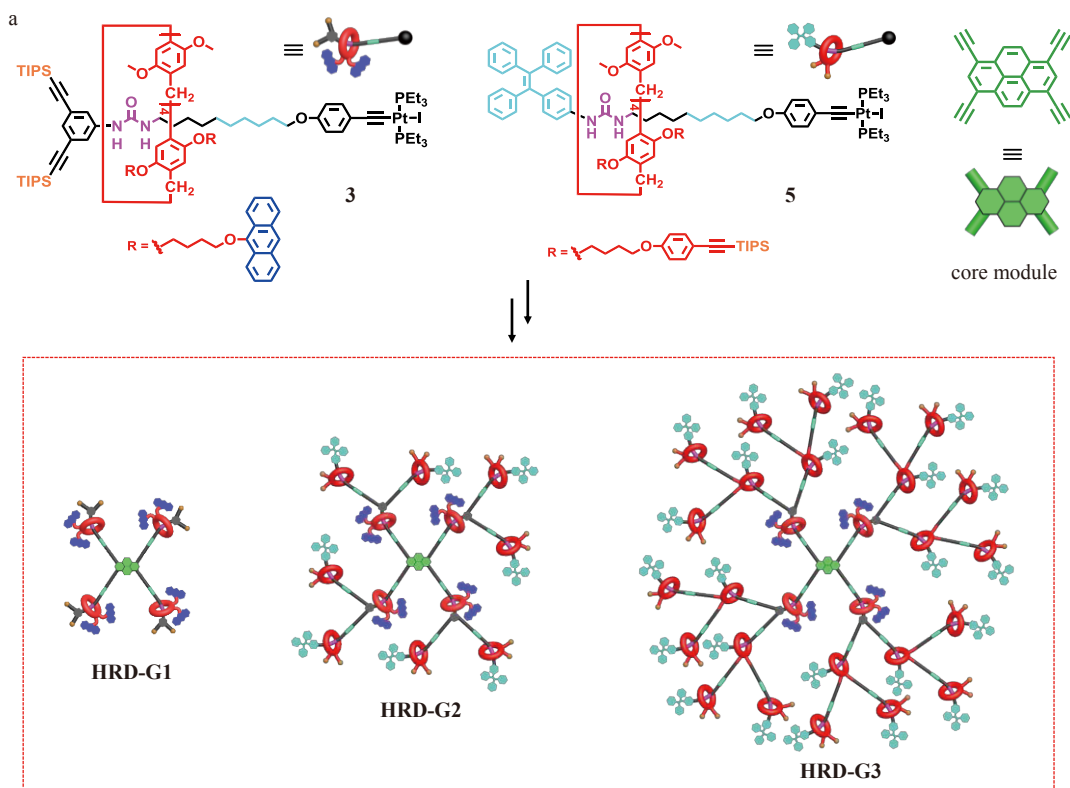


图 10 轮烷树状分子 TC-RD 及 TC-RD' 在酸碱刺激下可逆转化的卡通示意



a. 关键 [2] 轮烷基元砌块 **5** 的结构; b. 在不同 MeOH 含量的 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 体系中 **TPE-G n** ($n=1, 2, 3$) 的荧光光谱; c. 基于轮烷树状分子 **TPE-G n** ($n=1, 2, 3$) 和 ESY 的人工光捕获体系的构建并将其作为高效光催化剂。

图 11 新型轮烷树状分子光捕获体系用于光催化



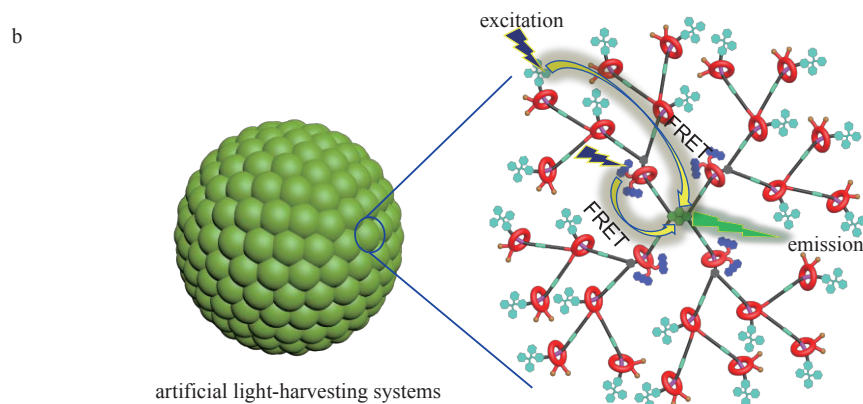


图 12 以四乙炔基苊为核心基元, [2] 轮烷 3 和 5 为构筑基元, 通过可控发散法合成新型轮烷树状分子 HRD-G n ($n=1, 2, 3$) 作为新型人工光捕获系统

轮烷树状分子的精准合成仍是该领域首先需要解决的难题. 在此基础上, 应充分关注树状分子骨架内轮烷基元的特异性动力学和立体化学, 以及轮烷基元对集成轮烷树状分子性能的影响, 建立明晰的构筑关系, 以此为基础合理设计和构建出具有特定性能和应用的枝杈型轮烷树状分子. 此外, 考虑到机械互锁分子的多样性, 如何将其他类型的机械互锁分子, 如分子链环和分子结, 引入树状分子骨架中, 构筑新型的机械互锁树状分子体系^[32]也将具有重要意义, 其将进一步丰富机械互锁大分子体系, 并为新型人工分子机器和智能材料的开发注入新的活力.

5 参考文献

- [1] FORGAN R S, SAUVAGE J P, STODDART J F. Chemical topology: complex molecular knots, links, and entanglements[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(9): 5434
- [2] ERBAS-CAKMAK S, LEIGH D A, MCTERNAN C T, et al. Artificial molecular machines[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(18): 10081
- [3] LEWANDOWSKI B, DE BO G, WARD J W, et al. Sequence-specific peptide synthesis by an artificial small-molecule machine[J]. *Science*, 2013, 339(6116): 189
- [4] CHENG C Y, MCGONIGAL P R, SCHNEEBELI S T, et al. An artificial molecular pump[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10: 547
- [5] JIMÉNEZ M C, DIETRICH-BUCHECKER C, SAUVAGE J P. Towards synthetic molecular muscles: contraction and stretching of a linear rotaxane dimer[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(18): 3284
- [6] QIU Y Y, ZHANG L, PEZZATO C, et al. A molecular dual pump[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(44): 17472
- [7] MENG Z, CHEN C F. A molecular pulley based on a triply interlocked [2]rotaxane[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(39): 8241
- [8] MENG Z, XIANG J F, CHEN C F. Tristable [n]rotaxanes: from molecular shuttle to molecular cable car[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(4): 1520
- [9] SAUVAGE J P. From chemical topology to molecular machines (Nobel lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(37): 11080
- [10] STODDART J F. Mechanically interlocked molecules (MIMs): molecular shuttles, switches, and machines (Nobel lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(37): 11094
- [11] XUE M, YANG Y, CHI X D, et al. Development of pseudorotaxanes and rotaxanes: from synthesis to stimuli-responsive motions to applications[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(15): 7398
- [12] ZHOU H Y, ZONG Q S, HAN Y, et al. Recent advances in higher order rotaxane architectures[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2020, 56(69): 9916
- [13] LEE J K, KIM K. Rotaxane dendrimers[J]. *Topics in Current Chemistry*, 2003, 228, 111
- [14] KWAN C S, LEUNG K C F. Development and advancement of rotaxane dendrimers as switchable macromolecular machines[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(10): 2825
- [15] BRUNS C J, STODDART J F. The nature of the mechanical bond[M]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016
- [16] MICHELS J J, HUSKENS J, REINHOUDT D N. Dendrimer-cyclodextrin assemblies as stabilizers for gold and platinum nanoparticles[J]. *Journal of the Chemical Society: Perkin Transactions 2*, 2002, 2(1): 102
- [17] LIM Y B, KIM T, LEE J W, et al. Self-assembled ternary complex of cationic dendrimer, cucurbituril, and DNA: noncovalent strategy in developing a gene delivery

- carrier[J]. *Bioconjugate Chemistry*, 2002, 13(6): 1181
- [18] ZENG Y, LI Y Y, LI M Y, et al. Enhancement of energy utilization in light-harvesting dendrimers by the pseudorotaxane formation at periphery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(25): 9100
- [19] KIM S Y, KO Y, LEE J, et al. Toward high-generation rotaxane dendrimers that incorporate a ring component on every branch: noncovalent synthesis of a dendritic[10] pseudorotaxane with 13 molecular components[J]. *Chemistry: an Asian Journal*, 2007, 2(6): 747
- [20] WANG W, CHEN L J, WANG X Q, et al. Organometallic rotaxane dendrimers with fourth-generation mechanically interlocked branches[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(18): 5597
- [21] WANG X Q, WANG W, LI W J, et al. Dual stimuli-responsive rotaxane-branched dendrimers with reversible dimension modulation[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3190
- [22] WANG X Q, WANG W, LI W J, et al. Rotaxane-branched dendrimers with aggregation-induced emission behavior[J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(10): 1686
- [23] LI W J, HU Z B, XU L, et al. Rotaxane-branched dendrimers with enhanced photosensitization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(39): 16748
- [24] LI W J, WANG X Q, WANG W, et al. Dynamic artificial light-harvesting systems based on rotaxane dendrimers[J]. *Giant*, 2020, 2: 100020
- [25] OSSWALD F, VOGEL E, SAFAROWSKY O, et al. Rotaxane assemblies with dendritic architecture[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2001, 343(3): 303
- [26] KWAN C S, ZHAO R D, VAN HOVE M A, et al. Higher-generation type III-B rotaxane dendrimers with controlling particle size in three-dimensional molecular switching[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 497
- [27] LI Z Y, LIU G X, XUE W, et al. Construction of hetero[n]rotaxanes by use of polyfunctional rotaxane frameworks[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2013, 78(22): 11560
- [28] WANG X Q, LI W J, WANG W, et al. Construction of type III-C rotaxane-branched dendrimers and their anion-induced dimension modulation feature[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(35): 13923
- [29] KWAN C S, WANG T, LI M, et al. Type III-C rotaxane dendrimers: synthesis, dual size modulation and *in vivo* evaluation[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2019, 55(89): 13426
- [30] LI W J, WANG X Q, ZHANG D Y, et al. Artificial light-harvesting systems based on AIEgen-branched rotaxane dendrimers for efficient photocatalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(34): 18761
- [31] LI W J, JIANG H, WANG X Q, et al. Dynamic rotaxane-branched dendrimers with precisely arranged luminogens for efficient light harvesting[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 24: 100874
- [32] LI W J, WANG W, WANG X Q, et al. Daisy chain dendrimers: integrated mechanically interlocked molecules with stimuli-induced dimension modulation feature[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(18): 8473

Recent progress in high-order rotaxane-branched dendrimers

XU Xiaoqin WANG Xuqing WANG Wei YANG Haibo

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, East China Normal University, 200062, Shanghai, China)

Abstract Due to their unique structural and dynamic features, rotaxane-branched dendrimers have great potential to be applied in artificial molecular machines and smart materials. Recent progresses regarding high-order rotaxane-branched dendrimers, synthetic methodologies, stimuli-responsiveness, and potential applications are summarized.

Keywords mechanically interlocked molecules; molecular machines; stimuli-responsiveness; aggregation-induced emission; light harvesting

【责任编辑: 刘先勤】