

电化学技术在超分子化学研究中的应用

周岑*, 洪碧琼, 陈毅挺

闽江学院材料与化学工程学院, 福州 350108

摘要: 超分子化学领域的多种常用模块均具有氧化还原活性, 它们参与的非共价相互作用对于电子得失较为敏感。电化学技术一方面可以通过电子转移产生活性物种, 从而调节非共价相互作用, 另一方面也可以提供其他表征手段无法获得的能量和动力学信息, 因此成为超分子化学研究领域的主要工具之一。本文通过对典型案例的分析, 简要总结了电化学技术在超分子化学研究工作中发挥的具体作用。

关键词: 超分子化学; 电化学; 非共价相互作用; 氧化还原调控; 循环伏安法

中图分类号: G64; O6

Application of Electrochemical Techniques in Supramolecular Chemistry

Cen Zhou*, Biqiong Hong, Yiting Chen

College of Materials and Chemical Engineering, Minjiang University, Fuzhou 350108, China.

Abstract: The most frequently used scaffolds in supramolecular chemistry are typically redox active and susceptible to electron transfer. As a basic tool, electrochemical techniques assist in the generation of active species, which leads to altered interactions between molecules. Meanwhile, more information on energy and kinetics that is not available with other characterization techniques can be provided. In this review, the typically examples on applying electrochemical techniques in supramolecular chemistry are briefly summarized.

Key Words: Supramolecular chemistry; Electrochemistry; Noncovalent interaction; Redox control; Cyclic voltammetry

超分子化学是一门“分子层次之上的化学”。在超分子化学体系中, 两个或两个以上的分子通过非共价相互作用结合, 形成具有特定结构和功能的组装体^[1]。这些非共价相互作用包括配位键、离子键、氢键、离子偶极作用、供体受体相互作用、疏溶剂作用等等^[2]。参与形成这些非共价相互作用的物种, 如金属离子及其配合物, 各种富电子或缺电子的芳香化合物等, 通常具有氧化还原活性。因此, 超分子体系对于电子得失是较为敏感的, 通过氧化还原很容易影响体系中的非共价相互作用, 从而对组装形态进行有效调控。

电化学是研究电能和化学能之间相互转化及其相关规律的科学。电化学技术一方面可以通过电子转移产生活性物种, 从而影响非共价相互作用, 另一方面也可以提供其他表征手段无法获得的能量和动力学信息(例如循环伏安法^[3]), 因此成为超分子化学研究领域的主要工具之一^[4]。本文将通过对典型案例的分析, 总结电化学技术在超分子化学研究工作中发挥的具体作用。

收稿: 2024-06-24; 录用: 2024-09-14; 网络发表: 2024-10-28

*通讯作者, Email: zhoucenc@mju.edu.cn

基金资助: 福建省自然科学基金面上项目(2022J011114, 2022J011121); 福建省本科高校教育教学研究项目(重大项目, FBJG20220027); 闽江学院产教融合背景下应用型课程建设项目(MJUYYKC2023025)

1 判断主客体分子间的非共价结合状态

主客体化学是超分子化学最早起源的领域之一，伴随着主客体分子之间通过非共价相互作用结合，客体分子的氧化还原电位通常会发生显著变化^[5]。这种改变一方面来自于结合导致的自由状态客体分子的浓度减小，另一方面也来自于氧化或还原之后形成的中间体与主体分子之间仍然具有一定的结合能力。这种变化可用于监测主客体结合状态的形成。例如，Kaifer等人在研究二茂铁类客体分子与葫芦脲[7] (英文缩写为CB[7])^[6]的结合情况时，观察到结合态的二茂铁类客体分子第一氧化电位相较于自由状态时出现了一定程度的增加(约0.11 V, 图1)^[7]，这是由于葫芦脲与客体分子的结合主要是通过离子-偶极作用和疏溶剂作用进行，而氧化增加了客体分子的正电荷密度，削弱了疏溶剂作用，导致氧化态客体分子与葫芦脲[7]的结合能力不如客体分子本身所致。又例如，Stoddart等人在研究四硫富瓦烯(TTF)和紫精环番的结合情况时，观察到TTF的第一氧化电位相比于自由状态时增加了0.07 V^[8]，这是由于两者之间本质上是通过供体受体相互作用结合的，发生单电子氧化之后，TTF被转化为带正电荷的自由基阳离子，由于静电相斥作用不再与紫精环番结合所致。

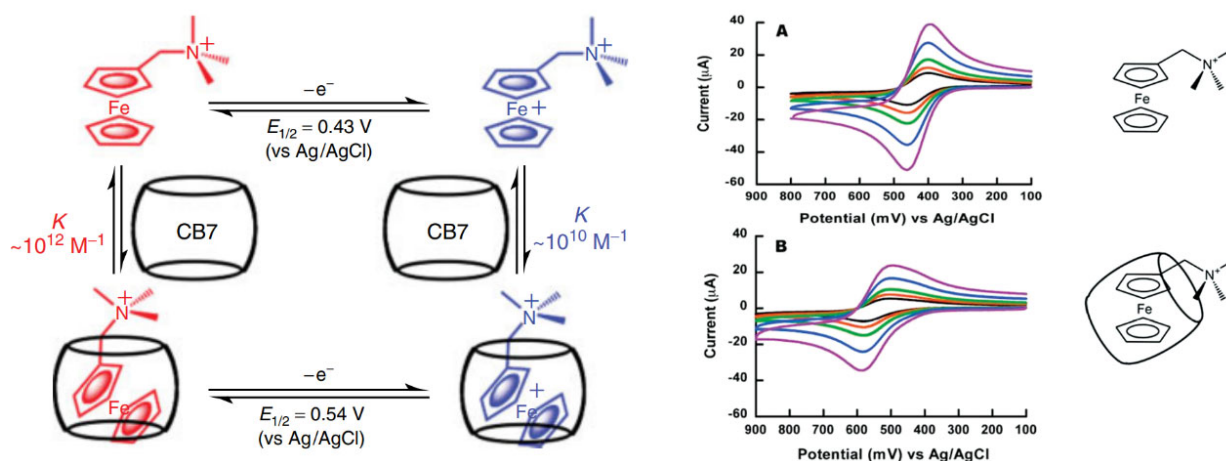


图1 葫芦脲[7]与二茂铁类客体分子的结合以及客体分子第一氧化电位的变化^[7]

循环伏安法测试在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaCl水溶液中进行，黑色，红色，绿色，蓝色，紫色曲线对应的扫描速率分别为0.05, 0.1, 0.2, 0.5, $1.0 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

这类主客体体系的一个变体是将氧化还原活性模块转移到主体分子上，且模块不直接参与分子识别，但处于识别位点近邻的位置。当识别位点与客体分子结合时，结合态的客体分子可以通过非共价相互作用影响主体分子上活性模块的氧化还原电位，使之出现一定程度的变化(图2)。这些主体分子可以被认为是特定客体分子的“电化学传感器”^[9]。例如，当识别的客体分子为阴离子时，主体分子中氧化还原活性模块(二茂铁或TTF等)的第一氧化电位通常会降低，这是由于氧化过程产生的正电性活性中间体可以被阴离子所带的负电荷通过静电作用稳定。对于同一种主体分子而言，结合不同种类的阴离子能力是有所不同的，因此形成结合态之后，其氧化还原电位的漂移程度各不相同；而当主体分子对某种阴离子有特异性识别能力时，也可以通过其氧化还原电位的变化得以证实。

2 判断中间体参与的非共价相互作用

如前所述，一些客体分子氧化还原后形成的中间体与主体分子之间仍然可能结合，这种结合倾向甚至可能强于客体分子本身与主体分子的非共价相互作用。然而，这些中间体在通常状态下并不能稳定存在。因此，电化学技术在这种结合作用的判断中实际上发挥了双重作用：首先是通过氧化或还原作用产生活性物种，其次是通过氧化还原电位的变化指示这种结合作用的存在。例如，4,4'-

联吡啶盐(又称紫精)自身并不容易与 β -环糊精结合,但当其发生还原反应之后,会形成低电荷或完全中性的中间体,这些中间体的溶剂化能力显著下降,因此倾向于“躲进” β -环糊精的疏水空腔中。理论上说,电荷密度降低得越多,这种结合倾向增强得越明显。而实际实验中,紫精分子的还原电位变化情况印证了这种判断:当 β -环糊精衍生物存在时,紫精的第一还原电位略小于参考值,表明形成的自由基阳离子与 β -环糊精衍生物具有较弱的结合能力;而紫精的第二还原电位显著小于参考值,表明形成的紫精中性产物与 β -环糊精衍生物具有很强的结合能力(图3)^[10]。又例如,当TTF与含有1,5-二(烷氧基)萘模块的环番混合时,其第一氧化电位与参考值相比无明显变化,表明其缺电子程度有限,无法与富电子环番结合;而其第二氧化电位与参考值相比减小了0.014 V,表明其失去两个电子后已转化为一个缺电子模块,因此与富电子环番具有一定的结合能力^[8]。

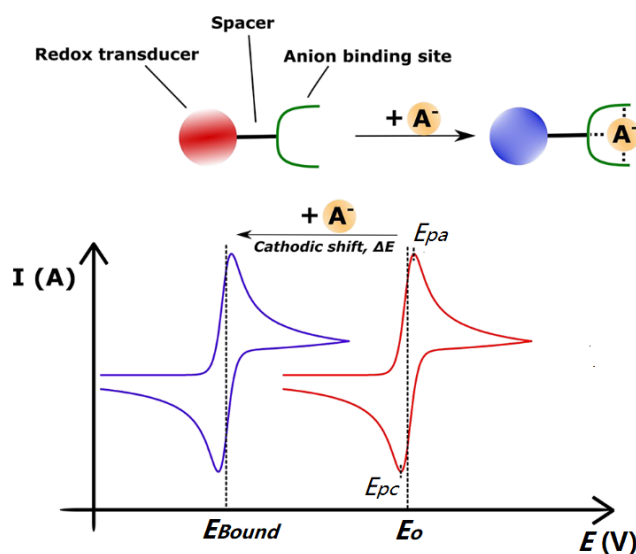


图2 阴离子电化学传感器的结构设计原理^[9]

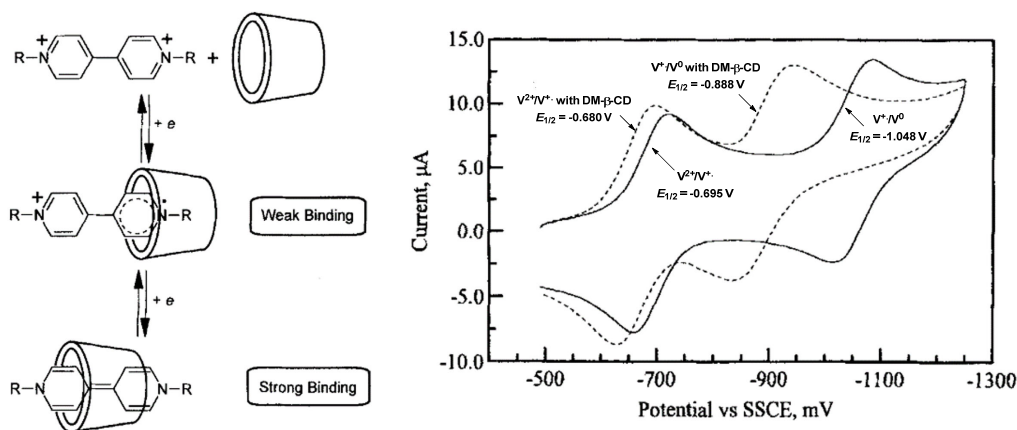


图3 β -环糊精衍生物存在时紫精还原电位的变化及原理^[10]

循环伏安法测试在pH = 7的磷酸盐缓冲溶液溶液中进行,虚线和实线分别为环糊精衍生物存在和不存在情况下的扫描结果,

其中紫精分子的浓度为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,环糊精衍生物的浓度为 $0.0125 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。扫描速率为 $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

此外,中间体之间可能自身存在一定的非共价相互作用,这种相互作用同样可以通过特定氧化还原峰的位置改变进行判断。一个典型的例子来自于紫精自由基二聚作用:紫精单电子还原之后形

成的自由基阳离子可以通过非共价相互作用形成二聚体^[11,12]。通常情况下，由于静电相斥作用的存在，二聚的结合常数并不大(水相中 $380\text{--}840\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[13]，但这种非共价作用可以通过空间距离的强制拉近以及超分子化学中的“协同效应”^[14]得以增强，增强的效果可以通过紫精模块还原电位的显著变化得以体现。例如，Kim等人发现，具有较大空腔的葫芦脲[8](CB[8])^[6]能够将两个紫精自由基阳离子同时包结其中，使其二聚结合常数提高五个数量级。在循环伏安法的表征中，这种超强的结合力对应于紫精模块第一还原电位的显著升高(从 -0.704 V 提高到 -0.506 V)，以及第二还原电位的显著降低(从 -1.014 V 降低到 -1.290 V ，图4)^[15]，这表明在葫芦脲[8]的存在下，紫精自由基更容易形成且更难被破坏，这与自由基二聚结合常数的显著提高是可以互相印证的。又例如，黎占亭等人合成了刚性骨架上含有2-4个紫精模块的多价性分子，单个分子中任意一个紫精模块通过自由基二聚作用“锚定”在组装体网格中之后，其他紫精模块由于近邻效应更容易与另一个分子中的紫精模块通过自由基二聚作用紧密结合。因此，对多价性分子进行还原之后，同样观察到表观二聚结合常数的显著提升，这种提升与循环伏安法的表征结果互相印证：相较于简单对照物的第一和第二还原电位(分别为 -0.66 和 -0.90 V)，含有2个、3个和4个紫精模块的多价性分子的第一还原电位均显著增大(分别为 -0.57 、 -0.55 和 -0.55 V)，第二还原电位均显著减小(分别为 -0.95 、 -0.97 和 -0.97 V)，其变化原理如前所述^[16]。值得注意的是，含有3个和4个紫精模块的多价性分子的还原电位数值相同，表明协同效应对于紫精自由基二聚作用的增强效应存在极限。

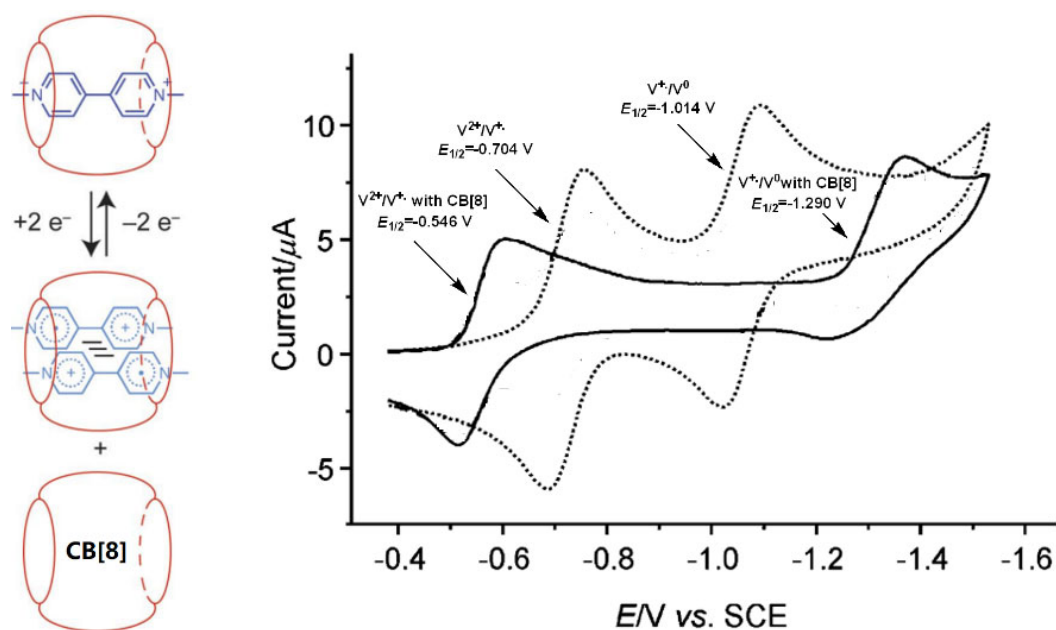


图4 葫芦脲[8]对紫精自由基二聚作用的增强及紫精还原电位的变化^[15]

循环伏安法测试在 $\text{pH} = 7$ 的磷酸盐缓冲溶液溶液中进行，实线和虚线分别为葫芦脲[8]存在和不存在情况下的扫描结果，

其中紫精分子的浓度为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，葫芦脲[8]的物质的量与紫精分子等同。扫描速率为 $0.1\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

另一种典型的自由基二聚作用来自于TTF氧化之后形成的自由基阳离子，该作用同样本身并不显著，但可以被空间距离的强制拉近或协同效应增强^[11,12]，在电化学表征结果中通常对应于第一氧化电位的降低。例如，Chiu等人合成了两个TTF模块连接在刚性骨架上的分子镊结构，在TTF模块被氧化后，自由基相互作用因为自由基阳离子的相互穿插以及骨架的预组织效应得以增强。因此，其第一氧化电位相对于对照物下降了 80 mV ^[17]。又例如，黎占亭等人合成了四苯甲烷骨架上含有2个、3个和4个TTF模块的多价性分子，发现它们的第一氧化电位均小于简单的对照分子(0.67 V)，且随着

四硫富瓦烯模块数量递增，第一氧化电位递减的趋势十分显著(分别为0.60、0.57和0.50 V)，表明协同效应增强了TTF自由基之间的相互作用，从而促进超分子交联结构的形成^[18]。

3 监测组装形态的变化

超分子体系的组装形态发生变化时，由于氧化还原活性物种的种类或浓度发生改变，必然引起电化学表征结果的改变。如果该变化是一个动力学上缓慢的过程，则只需要隔一段时间进行一次表征即可对变化过程进行监控。例如，Kaifer等人合成了一类同时含有金刚烷铵和二茂铁结构的双头客体分子，并考察了其葫芦脲[7]的结合情况。当加入与客体分子等当量的葫芦脲[7]时，首先会同时生成其与金刚烷铵位点结合的热力学产物和与二茂铁位点结合的动力学产物；而后，随着时间的推移，动力学产物会缓慢分解，释放出的葫芦脲[7]重新与金刚烷铵位点结合，从而使体系中最终只存在热力学产物。方波伏安法的表征结果在该过程的动力学监测中发挥了重要作用。首先，当向客体分子中加入葫芦脲[7]时，二茂铁模块的单一氧化峰会裂分为两个峰，其中氧化电位较大的峰对应于葫芦脲[7]与二茂铁位点结合的动力学产物^[7]；而氧化电位较小的峰对应于葫芦脲[7]与铵盐结合的热力学产物(因为这种结合屏蔽了部分氮原子端的正电荷，使铁中心氧化后同种电荷相斥的作用力减弱，降低了氧化难度)。而后，随着时间推移，体系中热力学产物的氧化峰强度逐渐增加，动力学产物的氧化峰强度逐渐减小，对应于动力学物种向热力学物种的不断转化。最终，体系中几乎只能观察到热力学产物的氧化峰，表示转化过程最终完成(图5)^[19]。

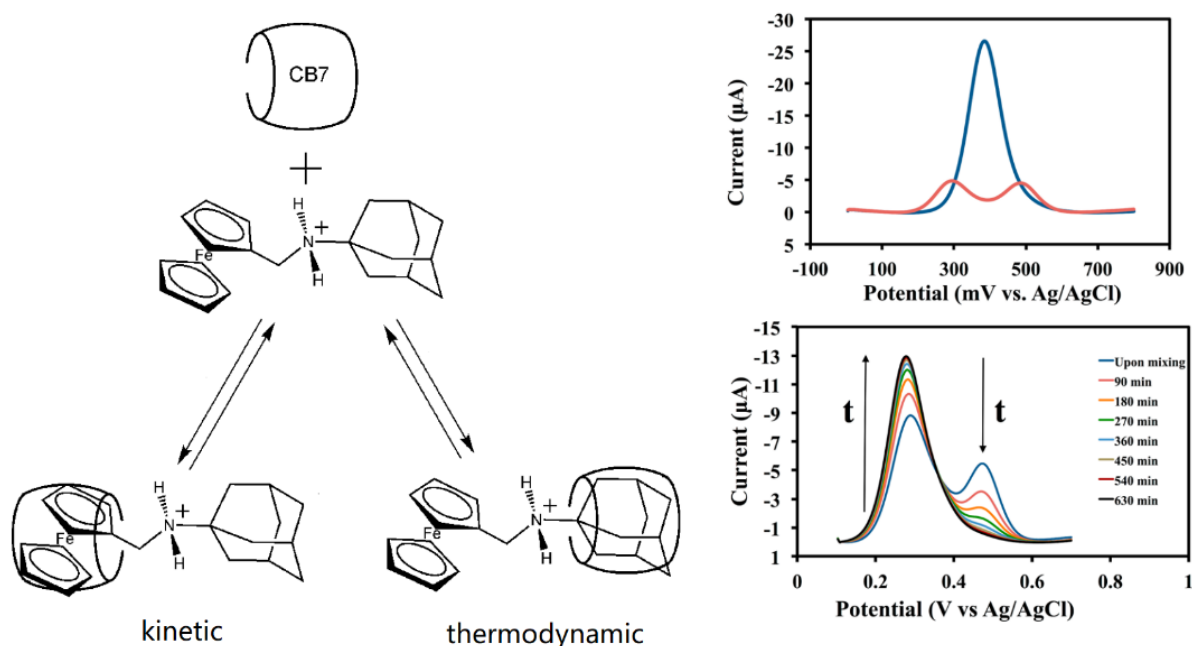


图5 动力学组装体向热力学组装体的转化及对应的循环伏安法监测结果^[19]

右上图方波伏安法测试在50 mmol·L⁻¹的NaCl水溶液中进行，红线和蓝线分别为葫芦脲[7]存在和不存在情况下的扫描结果，

其中金刚烷铵和葫芦脲[7]的浓度均为0.5 mmol·L⁻¹。右下图方波伏安法测试在50 mmol·L⁻¹的NaAc水溶液中进行，

不同颜色的曲线对应特定时间间隔之后的测试结果，其中金刚烷铵和葫芦脲[7]的浓度均为0.5 mmol·L⁻¹

而对于一些动力学速率极快的组装形态变化过程，由于转化的时间尺度小于完成一次循环伏安法扫描所需的时间，因此可以观察到可逆氧化还原峰缺失的情况。例如，Potts和Abreuña等人曾构建过一类基于Cu(I)/Cu(II)和四联吡啶配体的氧化还原可逆体系。当Cu(I)参与配位时，形成的是金属离子与配体2:2结合的双螺旋结构；而当Cu(II)参与配位时，形成的是金属离子与配体1:1结合的简单

络合物。当中心金属从Cu(I)氧化为Cu(II)，或从Cu(II)还原为Cu(I)时，这两种组装形态可以快速切换。循环伏安法的表征结果显示，对Cu(II)形成的组装体进行扫描时，可以观察到其在-0.06 V左右出现一个还原峰，但对应的可逆氧化峰缺失。继续扫描至0.38 V左右出现一个氧化峰，但同样无法观察到其对应的可逆还原峰。更为意外的是，对Cu(I)形成的组装体进行扫描的结果与Cu(II)体系十分相似，其氧化峰和还原峰的位置分别出现在0.38 V和-0.08 V处，且同样无法观察到反向扫描的可逆峰(图6)^[20]。对此结果，唯一合理的解释是Cu(II)组装体发生单电子还原后，中心金属变为Cu(I)，原组装结构(简单络合物)的分解和新组装结构(双螺旋)的形成在极短时间内完成，电极表面不存在Cu(I)为中心的1:1简单络合物，因此反向扫描的时候无法出现对应的可逆氧化峰；而Cu(I)组装体发生单电子氧化后，中心金属变为Cu(II)，同样伴随着双螺旋结构的迅速分解和简单络合物的迅速形成，因此反向扫描的时候也找不到对应的可逆还原峰。

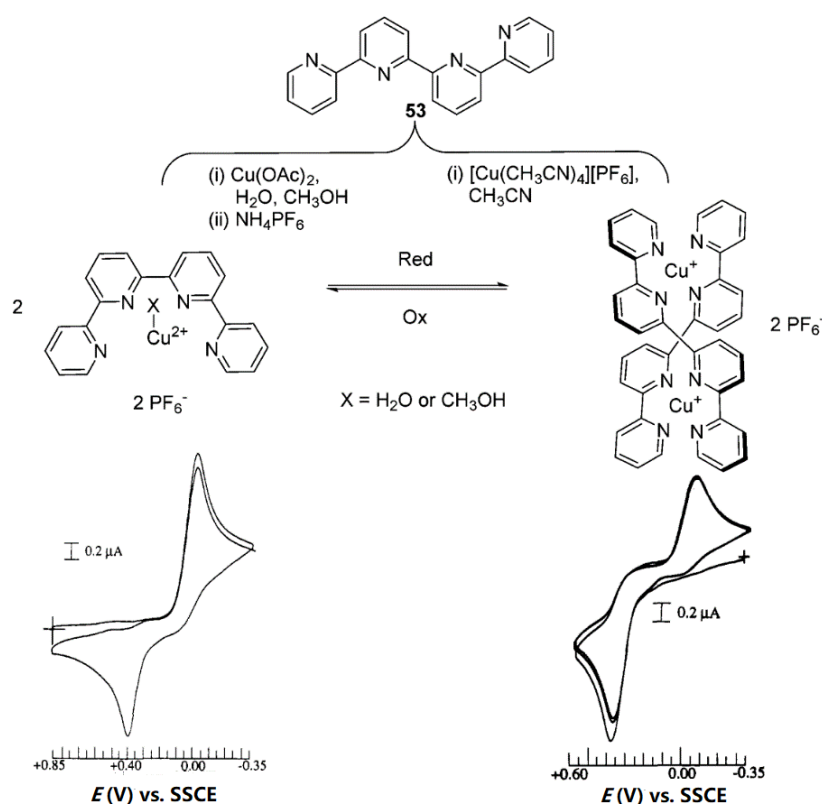


图6 氧化还原可逆的配位组装体系及对应的循环伏安表征结果^[20]

循环伏安法测试在浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四丁基高氯酸铵的DMSO溶液中进行，扫描速率为 $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

4 监测机械互锁分子介稳态的形成

对于双稳态机械互锁分子，在不同扫描速率下连续两次进行循环伏安法扫描，是监测其介稳态形成的一种常用方法。以Stoddart等人构筑的含有TTF、双(烷氧基)萘模块以及紫精环番(CBPQT⁴⁺)的索烃和轮烷体系为例^[21]：当体系处于基态时，绝大多数CBPQT⁴⁺与更为富电子的TTF模块结合；当TTF模块被单电子氧化之后，CBPQT⁴⁺转移到双(烷氧基)萘模块上；重新对TTF自由基阳离子进行还原后，从热力学角度而言CBPQT⁴⁺应当回到TTF的位置上，但该过程存在一定的动力学滞后效应，导致部分分子在电化学测试的时间尺度内仍然被“困在”介稳态。这种滞后效应可以通过循环伏安法的表征结果得以确认：以 $150 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速率对索烃分子进行第一次扫描时，可以观察到115、315、465 mV处存在三个氧化峰，其中115 mV处的信号对应非结合状态的TTF模块的第一氧化峰，315 mV处

的信号对应与CBPQT⁴⁺结合的TTF模块的第一氧化峰，465 mV处的信号对应于非结合状态的TTF模块的第二氧化峰，与介稳态的形成和转化无关。此时，由于基态下CBPQT⁴⁺主要与TTF模块结合，因此115 mV处的信号并不明显。而第二次扫描时，115 mV处的信号显著增强，315 mV处的信号则显著变弱，这意味着CBPQT⁴⁺与双(烷氧基)萘模块结合形成的介稳态具有一定的寿命，因此CBPQT⁴⁺来不及重新回到TTF模块的位置，整个体系即已经发生第二次氧化，此时有大量的TTF模块处于非结合状态。变换扫描速率得到的测试结果也支持了这种判断：低速模式下二次扫描时，115 mV处的信号并不明显，315 mV处的信号较为明显，这可以解释为低扫描速率下紫精环番有充足的时间从介稳态回到热力学稳定状态；相应地，随着扫描速率逐渐增加，115 mV处的信号逐渐增强，315 mV处的信号显著减弱甚至消失，表明此时体系无法从介稳态及时回到热力学稳定状态(图7)。

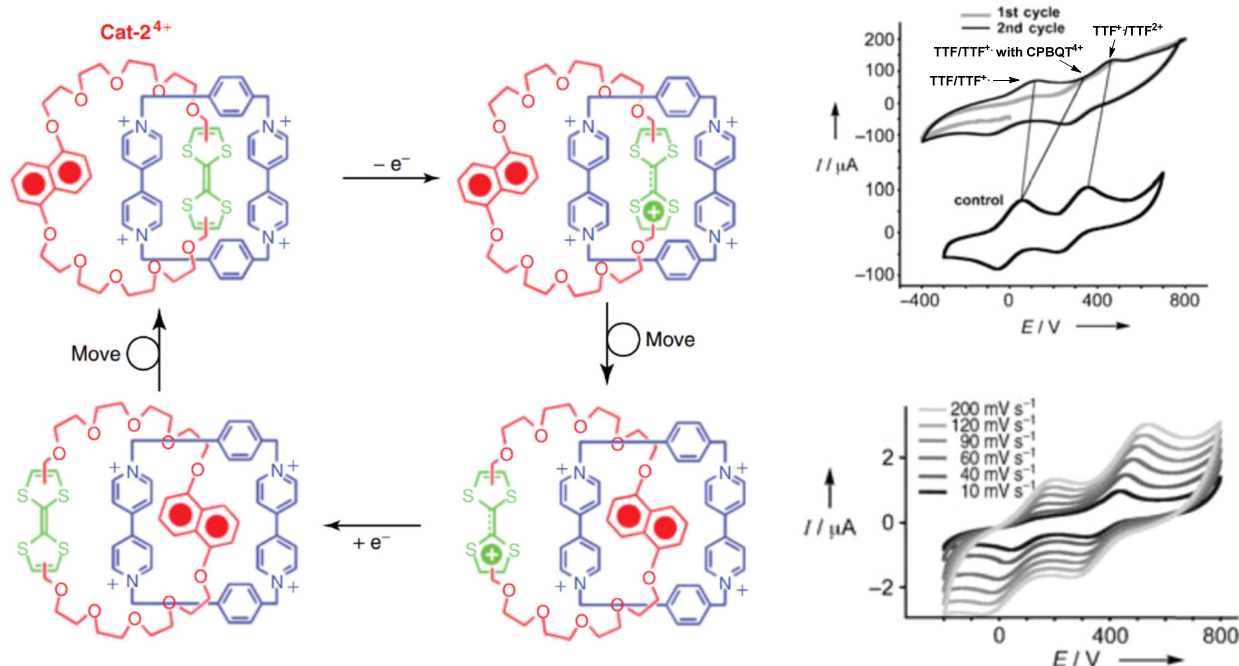


图7 机械互锁分子介稳态的形成原理及对应的循环伏安法表征结果^[21]

循环伏安法测试在固态电解质基质中进行，其中乙腈、聚甲基丙烯酸甲酯、碳酸丙烯酯、高氯酸锂的质量比为70 : 7 : 20 : 3；

右上图为298 K下以0.15 V·s⁻¹的速率连续扫描两次的测试结果，右下图为296 K时，不同速率下第二次扫描的测试结果

黎占亭等人也构筑了类似的双稳态轮烷分子，不同之处在于TTF模块和双(烷氧基)萘模块之间额外连接了氢键折叠体片段，当折叠体长度较短(氢键数量少)，或溶剂极性较强(对氢键有破坏作用)时，折叠体片段呈柔性舒展状态，对于CBPQT⁴⁺的穿梭并无阻碍，因此可以在循环伏安法测试中观察到与Stoddart体系类似的现象，即两次连续扫描时，第二次扫描中非结合态TTF模块的信号峰显著增强，且随着扫描速率增加，该信号的强度逐渐增加。而当折叠体长度较长(氢键数量多)，或溶剂极性较弱(无法破坏氢键)时，折叠体片段通过连续三中心氢键维持刚性状态，显著阻碍CBPQT⁴⁺的穿梭过程。此时，即使在TTF模块被氧化之后，紫精环番也无法穿过折叠体片段到达双(烷氧基)萘处。因此，在循环伏安法测试中，连续两次扫描均只能观察到结合态TTF模块的氧化峰，并无指示介稳态的特征氧化信号出现，且改变扫描速率对于出峰情况几乎没有影响^[22]。

5 调控溶液本体中溶质的组装行为

在一些例子中，电化学技术还可以通过生成活性物种或中间体，驱动溶液本体中的物种进行组

装。例如, Giuseppone等人曾报道过“超分子电聚合”的例子, 通过电化学方法驱动三芳胺衍生物形成一维纳米线。机理研究证实, 在整个组装过程中, 一部分三芳胺衍生物首先从溶液本体扩散到阳极附近, 而后被单电子氧化形成自由基阳离子, 重新扩散到溶液中, 成为驱动组装过程的“晶种”。而后, 溶液本体中未被氧化的中性三芳胺衍生物分子不断聚集到“晶种”周围, 通过 π - π 堆积作用沿着一维方向组装, 形成可以被电镜观测到的超分子纤维结构(图8)^[23]。对照实验表明, 热效应、浓度效应或纯电场作用无法形成类似的组装效果, 且纤维的生长方向总是从阳极指向阴极, 由此进一步确证了组装机理以及阳离子自由基的重要作用。

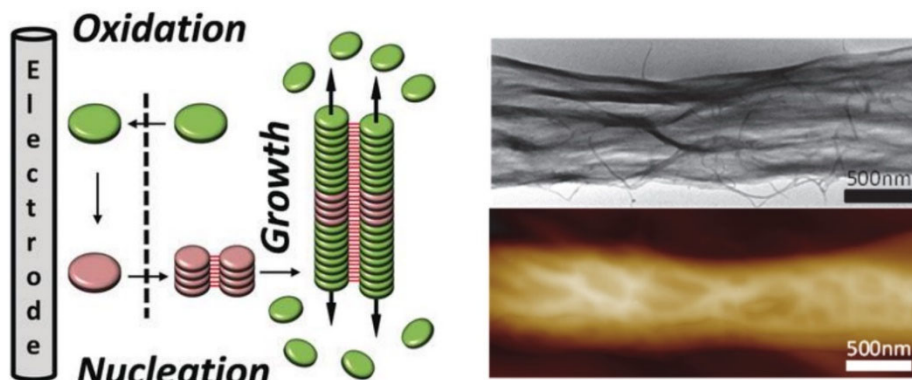


图8 超分子电聚合的原理及组装体的电镜表征图^[23]

严格来说, 由于体系中发生了部分化学转化, 以上过程并非纯粹的超分子过程, 而应该被视为化学反应与超分子组装过程的串联。最近, Stoddart等人报道了通过电化学装置驱动纯粹超分子组装过程的例子^[24]。如前所述, 紫精自由基的二聚作用可以通过空间距离的强制拉近得以加强, 因此, 一个线形的紫精自由基衍生物和紫精自由基环番之间可以通过机械互锁作用紧密结合^[25]。然而, 在线形紫精自由基衍生物的两端分别引入一个大位阻封端基团以及一个位阻较小、但带有正电荷的基团之后, 这种结合却无法进行。因为从空间位阻角度而言, 紫精自由基环番只可能从小体积的一侧勉强“挤入”, 但正电荷之间的排斥作用显著增加了过渡态的能量, 导致体系陷入“动力学陷阱”。为克服静电斥力造成的能垒, 他们使用了一种无隔膜的电解装置, 驱动该组装过程的进行(图9)。在通电过程中, 一部分紫精自由基环番在阴极发生还原, 所得中间体的正电荷密度降低, 得以克服静电排斥作用, 穿过小体积正电性基团, 到达预定识别位点; 而另一部分紫精自由基环番在阳极发生氧化反应之后, 生成的高正电荷中间体与识别位点处的低正电荷环番中间体通过单电子转移反应“归中”, 重新形成两个紫精自由基环番, 从而完成组装过程。从热力学角度而言, 该组装过程自发进行的趋势很大。但实际操作层面上, 这个过程又必须依靠外加的电才能不断进行。一旦通电停止, 溶液本体中的组装过程马上中止。从净结果来看, 电子转移对于组装过程的进行极为重要, 但最终形成的组装体却没有电子的得失, 因此可以认为电子是该组装过程的“催组剂”^[26,27]。

6 结语

从上述例子可以看出, 电化学技术在超分子化学的研究工作中发挥着重要的作用。其中, 电解装置可以使溶液中的组分在电极表面通过电子转移产生活性物种, 这些活性物种可以直接参与或影响组装过程; 而循环伏安法等技术除了可以使分子在电极表面产生活性物种之外, 还可以记录扫描过程中氧化还原峰数量、氧化还原电位、峰电流等重要信息, 与其他表征结果结合, 协助研究人员判断体系中非共价相互作用和组装形态的变化情况。希望本文能够为学习超分子化学课程的本科生和从事超分子化学研究工作的研究生提供一定的帮助。

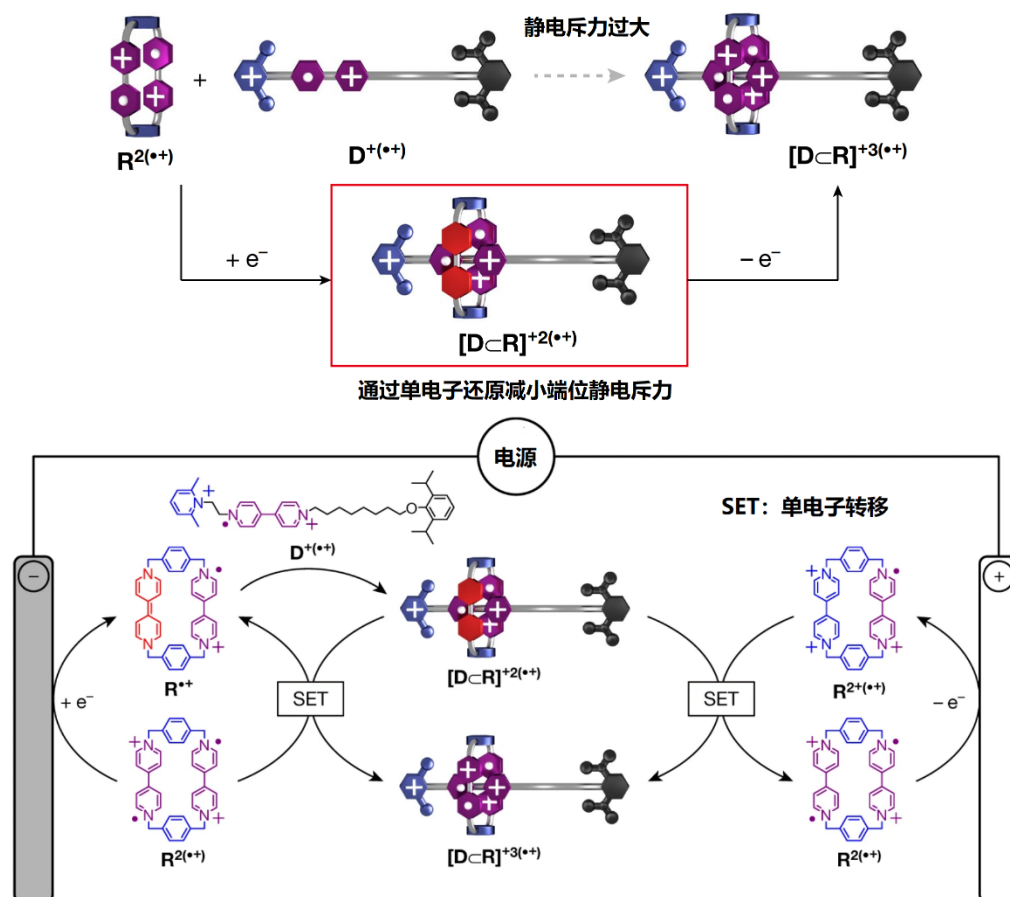


图9 电解装置促进紫精自由基结合过程的原理^[24]

参 考 文 献

- [1] Lehn, J.-M. *Science* **1993**, *260*, 1762.
- [2] Mahadevi, A. S.; Sastry, G. N. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2775.
- [3] 郭慧林, 程永亮, 李延, 郭晓辉. *大学化学*, **2023**, *38* (9), 293.
- [4] Boulas, P. L.; Gómez-Kaifer, M.; Echegoyen, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 216.
- [5] 项生昌. *大学化学*, **2000**, *15* (6), 30.
- [6] 陈秀丽, 王真, 崔艳婷, 邹大鹏. *大学化学*, **2014**, *29* (3), 41.
- [7] Cui, L.; Gadde, S.; Li, W.; Kaifer, A. E. *Langmuir* **2009**, *25*, 13763.
- [8] Ashton, P. R.; Balzani, V.; Becher, J.; Credi A.; Fyfe, M. C. T.; Mattersteig, G.; Menzer, S.; Nielsen, M. B.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3951.
- [9] Hein, R.; Beer P. D.; Davis, J. J. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1888.
- [10] Mirzoian, A.; Kaifer, A. E. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1052.
- [11] Spruell, J. M. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 2281.
- [12] Chen, L.; Zhang, Y.-C.; Wang, W.-K.; Tian J.; Zhang, L.; Wang H.; Zhang, D.-W.; Li, Z.-T. *Chin. Chem. Lett.* **2015**, *26*, 811.
- [13] Lee, C.; Moon, M. S.; Park, J. W. *J. Inclusion. Phenom.* **1996**, *26*, 219.
- [14] Badjić, J. D.; Nelson, A.; Cantrill, S. J.; Turnbull, W. B.; Stoddart, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 723.
- [15] Jeon, W. S.; Kim, H.-J.; Lee, C.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2002**, 1828.

- [16] Zhou, C.; Tian, J.; Wang, J.-L.; Zhang, D.-W.; Zhao, X.; Liu, Y.; Li, Z.-T. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 341.
- [17] Chiang, P.-T.; Chen, N.-C.; Lai, C.-C.; Chiu, S.-H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6546.
- [18] Tian, J.; Ding, Y.-D.; Zhou, T.-Y.; Zhang, K.-D.; Zhao, X.; Wang, H.; Zhang, D.-W.; Liu, Y.; Li, Z.-T. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 575.
- [19] Tootoonchi, M. H.; Yi, S.; Kaifer, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10804.
- [20] Potts, K. T.; Keshavarz-K, M.; Tham, F. S.; Abruña, H. D.; Arana, C. R. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4422.
- [21] Steuerman, D. W.; Tseng, H.-R.; Peters, A. J.; Flood, A. H.; Jeppesen, J. O.; Nielsen, K. A.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6486.
- [22] Zhang, K.-D.; Zhao, X.; Wang, G.-T.; Liu, Y.; Zhang, Y.; Lu, H.-J.; Jiang, X.-K.; Li, Z.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9866.
- [23] Ellis, T. K.; Galerne, M.; Armao IV, J. J.; Osypenko, A.; Martel, D.; Maaloum, M.; Fuks, G.; Moulin, E.; Gavat, O.; Giuseppone, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15749.
- [24] Jiao, Y.; Qiu, Y.; Zhang, L.; Liu, W.-G.; Mao, H.; Chen, H.; Feng, Y.; Cai, K.; Shen, D.; Song, B.; *et al.* *Nature* **2022**, *603*, 265.
- [25] Trabolsi, A.; Khashab, N.; Fahrenbach, A. C.; Friedman, D. C.; Colvin, M. T.; Cotí, K. K.; Benítez, D.; Tkatchouk, E.; Olsen, J.-C.; Belowich, M. E.; *et al.* *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 42.
- [26] 王宇, 林海昕, 丁松园, 刘德宇, 陈亮, 雷志超, 范凤茹, 田中群. *中国科学: 化学*, **2012**, *42*, 525.
- [27] Wang, Y.; Lin, H.-X.; Chen, L.; Ding, S.-Y.; Lei, Z.-C.; Liu, D.-Y.; Cao, X.-Y.; Liang, H.-J.; Jiang, Y.-B.; Tian, Z.-Q. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 399.