

基于环糊精超分子聚轮烷的制备及其应用研究进展

刘 波^{1,2}, 刘新华¹, 于 洋¹, 谢 龙^{1,2*}

(1. 中北大学 化学工程与技术学院, 太原 030051; 2. 山东德州中北大学研究生分院, 德州 253000)

摘要:本文对不同结构的环糊精超分子体系和环糊精聚(准)轮烷根据其形状进行了归类, 详细介绍了不同形状环糊精聚(准)轮烷的制备方法, 主要对主、客体的选择原则和封端技术进行了阐述。在此基础上, 对国内外基于环糊精聚(准)轮烷在新型材料、生物医学和分子器件的开发和应用, 并对环糊精超分子体系的发展和存在的问题提出了建议和展望。

关键词:超分子; 环糊精; 聚轮烷; 自组装

超分子化学是在分子识别的基础上, 研究主-客体化学以及超分子有序组装体的化学。由于 C. J Pedersen, J. M Lehn 和 D. J Cram 三位科学家在超分子化学理论方面的开创性工作, 因此共同获得了诺贝尔化学奖。从分子化学到超分子化学, 意味着化学发展开始了全新的历程。超分子化学的研究内容也一直在深入扩大, 其中包括主-客体化学、分子识别原理、超分子电化学以及受体化学等^[1~3]。在超分子主-客体化学中, 冠醚是第一代大环状主体化合物, 冠醚的出现和发展是超分子化学领域重要里程碑。随后在超分子体系中相继出现环糊精、杯芳烃和葫芦脲三代环状主体分子, 他们所具有的环状结构均能够通过非共价键与客体分子构筑新型的超分子聚(准)轮烷结构。其中, 环糊精作为第二代超分子化学研究的主要组成部分, 由于其价格低廉、生物相容性好、无毒可生物降解等特点, 被广泛应用于功能材料的制造领域^[4]。

1 环糊精聚(准)轮烷

环糊精(Cyclodextrin, 简称 CD), 是由直链淀粉在芽孢杆菌产生的葡萄糖基转移酶作用下形成的一系列环状低聚糖的总称, 一般含有 6~12 个 D-吡喃葡萄糖单元, 是一个内疏水-外亲水的三维锥形空腔结构, 其中研究最多的是含有 6、7 和 8 个葡萄糖分子结构, 分别为 α -CD、 β -CD 和 γ -CD, 分子结构如图 1 所示。由于其具有坚固结构和独特的空穴络合效应^[5], 故可形成各种稳定的超分子主-客体结构。

准轮烷(polypseudorotaxane, 简写 PPR)是由线性分子与三个及三个以上的 CD 分子组成, 在此基础上, 对准轮烷两端用封端剂封端得到聚轮烷(polyrotaxane, 简写 PRs), 其结构如图 2 所示。Harada^[6]课题组首次报道聚乙二醇(PEG)可以穿过 α -CD 空腔形成准轮烷, 并在两年后将其封端形成 PRs。作为超分子化学和高分子化学有机结合的产物, PPR 与 PRs 在化学性质上有着重要的理论意义。此外, 他们拥有许多常规聚合物没有的功能和特点, 开启了超分子化学研究的新篇章。

2 环糊精聚轮烷的合成

2.1 线性聚轮烷的合成

2.1.1 客体分子的选择性包结

(1)单链线形大分子

通常线形大分子作“客体”, CD 分子作“主体”, 二者依靠分子间相互作用力“机械互锁”或者“自由减

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.12.004

收稿:2021-03-04;修回:2021-06-22;

基金项目:中北大学德州研究生分院(编号:2020011JJ);

作者简介:刘波(1996-),男,硕士研究生,研究方向为阻燃粘胶纤维。E-mail:2315170565@qq.com;

* 通讯联系人:谢龙(1976-),男,博士,副教授,研究方向为高分子纳米材料的合成及应用。E-mail:xielong@nuc.edu.cn.

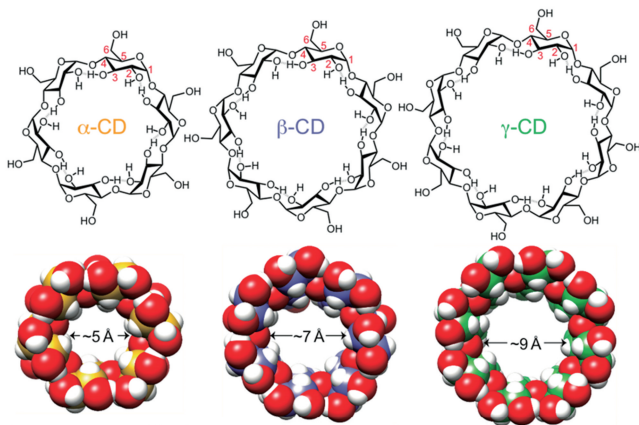


图 1 CD 的分子结构

Figure 1 Molecular structure of cyclodextrins

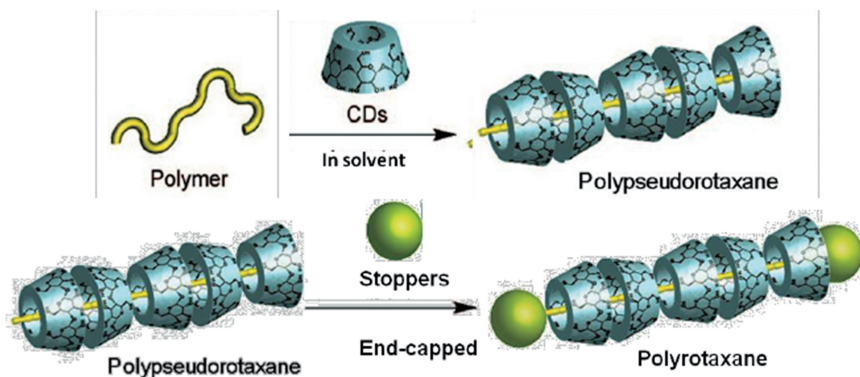


图 2 PPR 与 PR 组装示意图

Figure 2 Diagram of polypseudorotaxane and polyrotaxane assembly

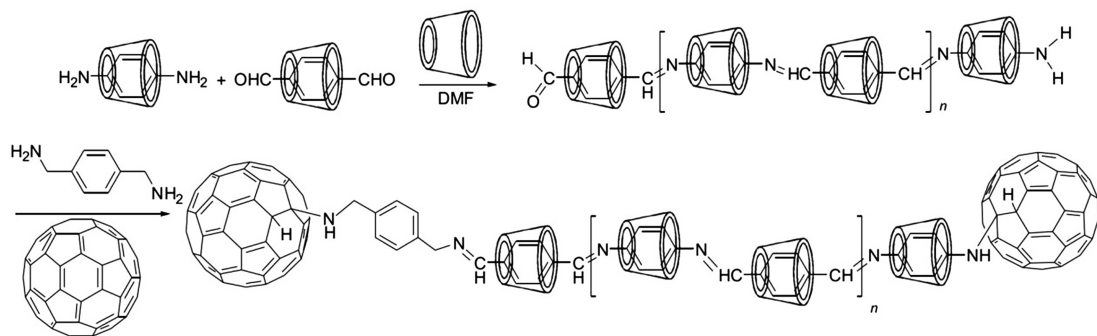
离”。在 PRs 中,线性大分子种类丰富,如聚丙二醇(PPG)、聚乙二醇(PEG)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚丙烯(PP)以及共轭聚乙酰基苯等,由于这些客体分子链的大小和分子间作用力的不同,故其对 CD 分子的选择性不同,并且 CD 与客体分子络合形成的包结物最重要的前提是聚合物的空间体积要与 CD 空腔直径相匹配,即主-客体之间具有体积选择性。不仅如此,CD 分子还具有内疏水-外亲水的特征,在选择“客体”可以依靠亲-疏水的相互作用力来实现分子内自组装。例如,Harada 利用亲-疏水相互作用力将两端为氨基的聚乙二醇穿过 α -CD 的内腔,由于 PEG 中间部分是疏水结构,故其被 α -CD 分子所包结,而两端氨基为亲水结构而裸露在外,这样就利于封锁制备出 PRs。

(2) 双链线形大分子

由于 γ -CD 空腔体积较大,故其对线性分子的尺寸有着很高的要求,Harada 发现 PEG 分子链无法与 β -CD 和 γ -CD 进行稳定的络合,便一直在寻找适合 β -CD 和 γ -CD 的大分子链。而 Kamachi 等^[7]发现当 PEG 分子相互重叠时形成双链,产生足够大的空间直径与 γ -CD 相互络合,并采用萘端基封端,最终形成相对稳定的双链 PRs 结构。

(3) 带有官能团的小分子

客体分子可采用不同种类的小分子,提供了一种制备结构复杂且可控的 PPR 的新方法,可将多种不同的客体分子引入 CD 中。Nepal 等^[8]利用对苯二胺单体和 β -CD 的包合物与对苯二醛单体和 β -CD 的包合物在 DMF 溶剂下进行缩合反应制得 PPR,最后在尾部引入 C_{60} 分子形成 PRs,反应机理如图 3 所示。

图 3 C_{60} 封端制备 PRsFigure 3 C_{60} capped preparation of polyrotarane

2.1.2 主体分子的选择性

(1) 单一主体分子

由于主客体存在体积选择性,较大的客体分子无法与腔体相对较小的主体分子自组装在一起。同样,较小的客体分子也不能与具有较大腔体的主体分子形成相对稳定的络合物。由于 α -CD、 β -CD 和 γ -CD 的空腔直径依次增加,故 α -CD、 β -CD 和 γ -CD 对客体分子的选择性不同。如 PEG、聚己内酯(PCL)和聚环氧乙烷(PEO)可以与 α -CD 相互络合形成稳定包结物^[9]; β -CD 则选择尺寸较大的聚苯醚(PPO)、PPG 和 PP 形成络合包结物^[10];而 γ -CD 则能与更大尺寸的聚异丁烯(PIB)、聚甲基乙稀基醚(PMVE)等自组装形成稳定的包合物^[11],而 α -CD 和 β -CD 由于空腔内径太小则无法与这类较大的聚合物进行络合。

(2) 多种主体分子

多种主体分子的 PRs 是由不同种类的 CD 分子与一种或多种不同结构的高分子链通过分子间的相互作用力而形成的聚合物。如 AB 型嵌段共聚物是通过将单体 A 聚合形成的聚合物链与单体 B 聚合形成的聚合物链结合制备的,然后分别引入 α -CD 和 β -CD 制备得到 A-(α -CD)-A-B-(β -CD)-B 型的 PRs。例如,Harada 等以 PEG 穿过 α -CD 空腔从而形成 PPR,2,4-二硝基氟苯作为封端剂,用 β -CD 作为另一种封端剂,这样使得 β -CD 可以与另外一个 PPR 的 3-硝基苯基发生络合,形成了 α -CD 和 β -CD 轮流分布的超分子 PRs^[12];随后他们^[13]还使用 α -CD 和聚合物在水溶液中的自组装来获得具有侧链的 PRs,这种基于多种 CD 分子的 PRs 不仅具有单一在智能材料、生物医药以及超分子自组装等方面都有着潜在的应用。

2.1.3 封端剂及封端技术

(1) 大分子封端

PPR 是个不稳定的动态平衡系统,因为在外界的干扰下可能会导致 PPR 上的 CD 分子脱落,因此需采用大体积封端基团连接在 PPR 的高分子链上,以防 CD 从高分子链上脱落^[14],从而得到稳定的 PRs 分子。一般常见的大分子封端集团可大致分为两类:一类是基于缩合反应、亲核取代、Click 反应等封端反应的基团;另一类是基于缩聚反应、自由基聚合的聚合物链型封端集团。如 Liu 等^[15]先利用端基为氨基的聚丙二醇(PEG-NH₂)与 β -CD 进行络合形成 PPR,再将 β -CD 修饰成 β -CD-CHO,并用其与 PPR 醛胺缩合制得以自身为封端剂的 PRs,随后将封端基团 β -CD 与 C_{60} 包合形成更大的线性聚合体,由于 C_{60} 具有足够大的体积能有效的防止 β -CD 的脱落,故可形成稳定的聚合物。

Araki 等^[16]则是将 PEG 氧化得到端羧基的聚乙二醇(PEG-COOH)与 α -CD 络合形成 PPR,利用金刚烷胺与端羧基脱水缩合制得 PRs。随后他们在不加端盖分子的前提下,通过 PEG-COOH 与 CDs 中羟基的酯化反应合成了 PRs,反应机理如图 4 所示,该方法具有产率高、操作简单、生产成本低等优点。

Takata 的研究团队^[17]在水和丙酮的混合溶剂中,将具有异氰酸酯基的萘环结构用于封端,使得 α -CD 通过一步封端在 PCL 链上,且无需使用紫外线或催化剂。研究人员还发现,在 70℃ 的条件下混合使

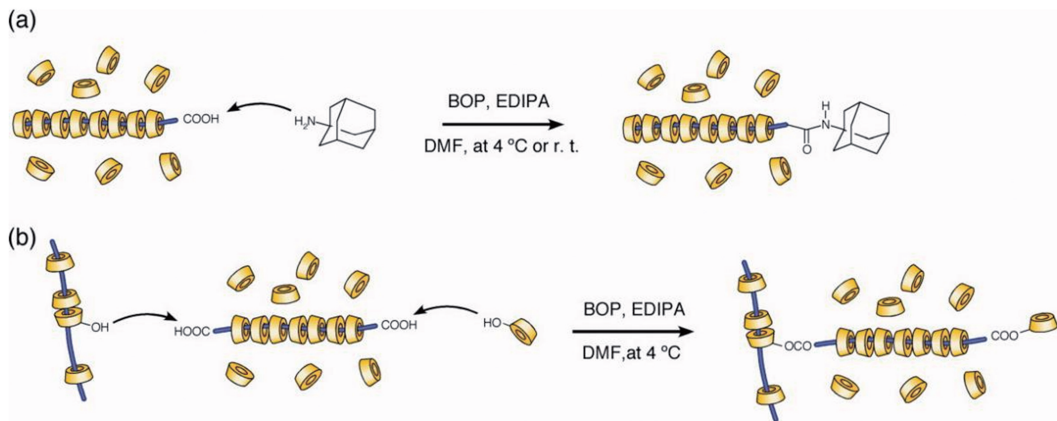


图 4 (a) 金刚烷胺封端 PPR; (b) CD 通过酯化反应封端 PPR

Figure 4 (a) Amantadine capped polypseudorotaxane; (b) CD capped by esterification reaction of polypseudorotaxane

用 PPR 和脲氮氧化物进行物理研磨, 可以将 α -CD 分子封端在烯醇式丙酮酸磷酸(PEP)和聚四氢呋喃(PTHF)的链上。

Keisuke 等^[18]利用 α -CD 和 PEG-NH₂ 制备了 PPR, 然后分别与端基为异氰酸酯的 PPG 和 3,3'-5,5'-四乙基-4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)进行加成, 制得了主链型的 PRs, 制备过程如图 5 所示。这种 PRs 在合成的关键步骤中起到有效的阻断作用, 并且在制备过程中可以有效地提高聚合度, 达到扩链的作用。

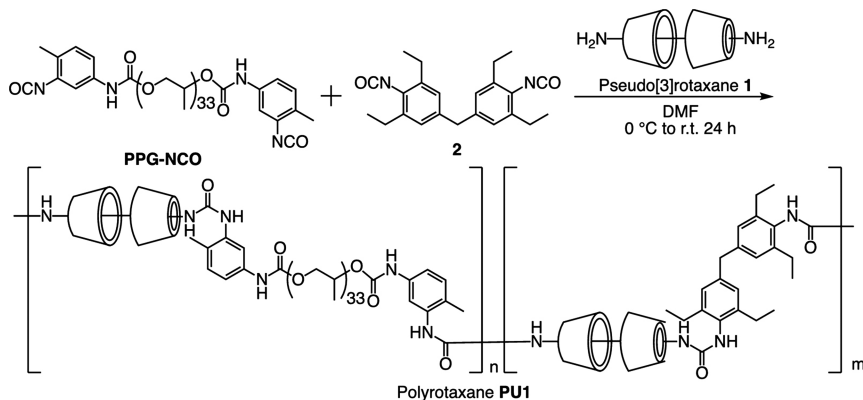


图 5 尿素键合成多 PRs 示意图

Figure 5 Schematic diagram of urea bonded synthesis of polyprotaxane

(2) 大分子封端改进方法及其它封端技术

在封端过程中, 由于 β -CD 和 γ -CD 腔体直径较大, 故 PRs 有可能发生解离, 故如何解决这类问题一直困扰着诸多科研工作者。直到 2004 年 Harada 等^[19]利用可见光照射解决了这一类问题, 他们先用一端带有蒽基, 另一端带有三苯甲基的 PPG 与 β -CD 络合制得 PPR, 然后通过可见光照射发生二聚反应得到三苯甲基封端的 PRs, 制备过程如图 6 所示。同样, Harada 等^[20]使用类似方法制备了 α -CD 和 γ -CD 的 PRs。Li 等^[21]利用聚对二氧环己酮(PPDO)与 α -CD、 β -CD 和 γ -CD 制备了一系列的 PRs, 该方法产率较高, 同时获得的 PRs 具有非常独特的水解特性。

通常, 使用大分子封端剂制备 PRs 均需在极性溶剂条件下进行, 故在反应过程中确保 PRs 的稳定成为关键, 由于合成 PRs 的分子间作用力(相邻 CD 间的氢键、亲-疏水作用、范德华力等)会因极性溶液而减弱, 从而可能导致 CD 从 PRs 主链上脱落。为解决这一类问题, Zhang 等^[22]先将聚乳酸纳米粒子

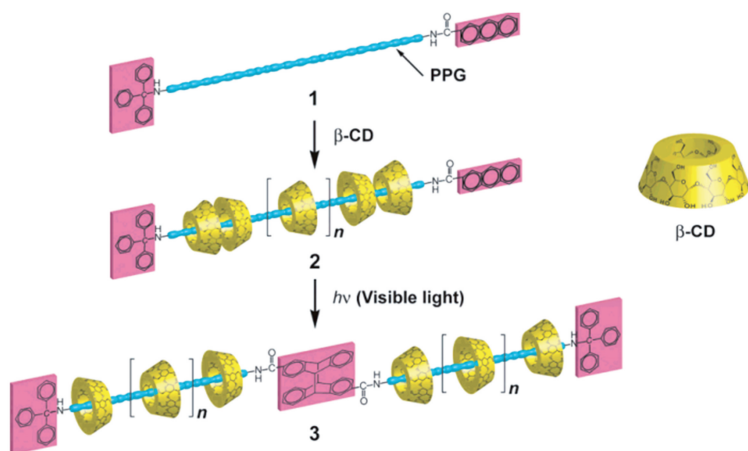


图 6 利用光反应制备 PRs 示意图

Figure 6 Schematic diagram of the preparation of polyprotane using light reaction

(Pluronic F127)与 2-溴异丁酰溴反应,随后将其和 α -CD 在水溶液中进行包合,通过原子转移自由基聚合(ATRP)使得甲基丙烯酸羟丙酯(PHEMA)聚合,最终形成了末端为 PHEMA 的嵌段 PRs。Cheng 等^[23]使用末端为 2-溴异丁酰基溴的聚环氧乙烷(PEO)作为大分子引发剂,然后与 α -CD 利用 ATRP 聚合络合形成 PPR,从而引发 DMA 在 PPR 的两端聚合得到三嵌段聚合物。

除上述所说的大分子封端以及方法改进外,还有一些交联型 PRs 和本身体积较大的聚合单体就不需要封端,例如,Ito 等^[24]报道了在以聚二甲基硅烷(PDMS)为骨架和 γ -CD 形成 PPR 之后,随后将其与六亚甲基二异氰酸酯(HDI)结构交联获得了一种新型的无机-有机杂化聚硅烷胶体,其结构如图 7 所示。

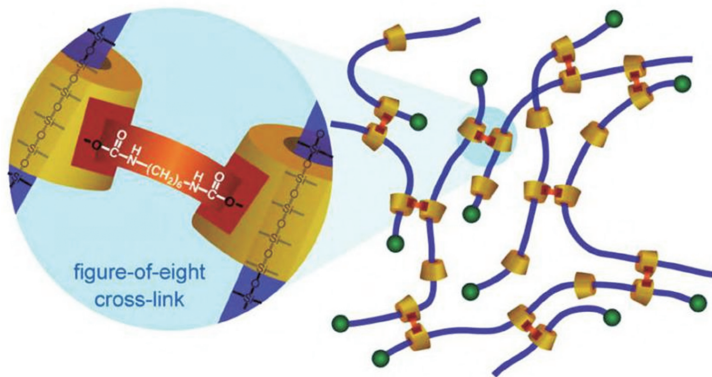


图 7 交联聚合物结构示意图

Figure 7 Schematic diagram of cross-linked polymer structure

Farcas 等^[25]先将 β -CD 与对苯二胺络合,然后与 3,6-二甲醛-N-正丁基吡唑进行缩合形成 PRs,聚合单体分子 3,6-二甲醛-N-丁基吡唑本省具有足够的体积可以起到封端作用,故该聚合反应也不需要进行封端。Kuo 和 Zheng 等^[26]研究了一种含 PCL 半 PRs 的聚倍半硅氧烷(POSS)封端剂进行封端,他们发现 PCL 可以与 α -CD、 γ -CD 可以形成一种晶状结构的 PPR,当 PCL 链变短时,PPR 的产率大大减小,由此可见,体积较大的 POSS 封端剂限制了 CD 在轴上的运动,并且对产率产生一定的影响。

2.2 非线性 PRs 的制备

随着线形 PRs 研究的不断深入和拓展,非线性 PRs(侧链型、星型和交联型等)独特丰富的结构使其在功能材料、分子器件、智能响应等领域具有广泛的应用前景。

Ritter 通过将 CD 分子甲基化与各种聚合物在有机介质中反应制得了许多侧链 PRs,这种侧链型

PRs 可作为新型功能材料。Ritter 等^[27]首次报道了主链为聚丙烯酸的侧链 PRs 合成方法,他们一开始制备了一端封端的 PPR 作为中间体,然后使得氨基与活性侧链基团反应制得侧链型 PRs 结构。Yamamoto 等^[28]也使用相似的方法,用聚苯并咪唑(PBI)作为主链,末端三苯基甲烷的溴烷基链作为侧链的 PRs 结构,研究了侧链间距对 CD 透射率的影响,由于空间效应的作用而使得间距大时,则 CD 分子更容易穿透轴分子并形成侧链型 PRs。Harada 等^[29]利用 α -CD 和 β -CD 与偶氮苯基和庚烯基通过主-客体相互作用合成了在侧链中包含偶氮苯和庚烯的侧链 PRs,制备过程如图 8 所示,制得的 PRs 具有良好的水溶性。他们首先用亚庚基和反式偶氮苯基团的侧链聚合物与 α -CD 通过自组装制得侧链型 PPR,然后通过紫外光照射,将反式偶氮苯进行异构化,使得 α -CD 限制在侧链上,从而得到侧链型 PRs。最后将 β -CD 引入侧链 PRs 中,以使末端顺式-偶氮苯基与 β -CD 包合以获得侧链杂化 PRs。

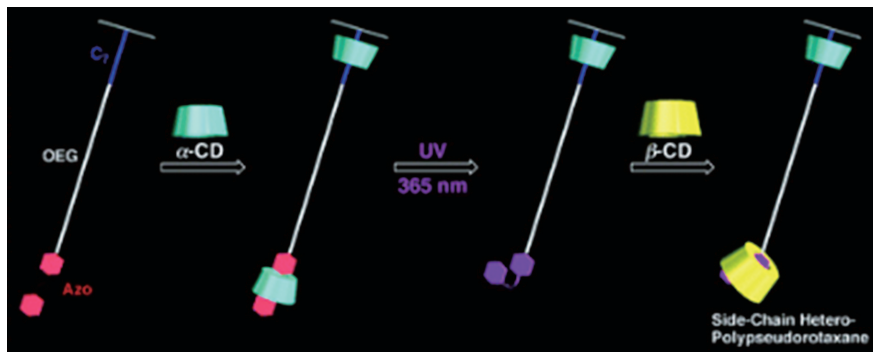


图 8 侧链型 PRs 结构示意图

Figure 8 Schematic diagram of the structure of side-chain type polyprotane

Wei 等^[30]在辛酸锌的催化下,以苯乙醇取代的卟啉为核心,通过己内酯的开环聚合,合成了以羟基为起始链段的聚酯(PET),形成以一个核心四个星形轴分子然后与 α -CD 络合构成星型 PPR 结构。Goh^[31]研究了由 α -CD 和 γ -CD 产生的星形 PPG 和 PRs,他们发现 γ -CD 的空腔会包含两条 PEG 链,但是却不能与 β -CD 包合产生星形 PRs。这种星状结构的 PRs 具有溶解性能好且粘度低、膨胀性能更好和更高分子量等优势,并且与邻近聚合物链有着较好的协同效应,得到了广大科学家们的重视。

Liu 等^[32]首先制备出以 Cu^{2+} 为中心桥连的 2,2'-双吡啶-4,4'-双羧基桥连双(6-O- β -CD),然后分别使用 PPG 和聚二氧戊环(PDXL)穿过 β -CD 腔,获得了具有金属软连接的 PPR。在此之后,他们又制备了含有 Ni 的 PRs 作为交联剂,其被称为“可分离的分子链”,该分子链具有较强的可塑性和柔软的结构,可以在溶液中直接合成,为制备更高纳米级的 PRs 提供了新的思路,也有望用于分子机器和分子器件。

近年来,化学家在包含刺激反应的系统中对 pH 敏感性进行了最广泛的研究,CD 和客体分子的包含常数会根据 pH 的变化而变化,包合物体系在包含和减离间不断切换,这种 pH 敏感 PPR 在生物医药的药物释放中存在广泛的应用前景。Yui 等^[33]发现 α -CD 与 PEI-PEG-PEI 三嵌段共聚物络合形成的 PPR 会受 pH 影响,而且 α -CD 可以在三嵌段共聚物上进行选择性的包结,不同 pH 下的 PRs 结构如图 9 所示。他们发现,当 $\text{pH} < 8$ 时, α -CD 只会与 PEG 链段进行包合,而 PEI 上的 α -CD 却会脱去,而当 $\text{pH} = 11$ 时, α -CD 会和 PEI-PEG-PEI 上的所有链段进行包合。

3 环糊精聚(准)轮烷的应用

在超分子 PRs 结构中,由于其轴是大分子,因此具有高分子材料所具备的性能,并且轴上的 CDs 的结构也是可以旋转的,因此它具有空间自适应功能并可以获得空间选择性。由于超分子 PRs 其独特的结构特性,在生物医药、材料科学、分子识别、分子器件等领域都有着广泛的应用。

3.1 新型材料

Ito 课题组在 PRs 滑轮结构新材料方面不断进行深化和细化研究,利用 PEG 与 CD 分子进行包合,

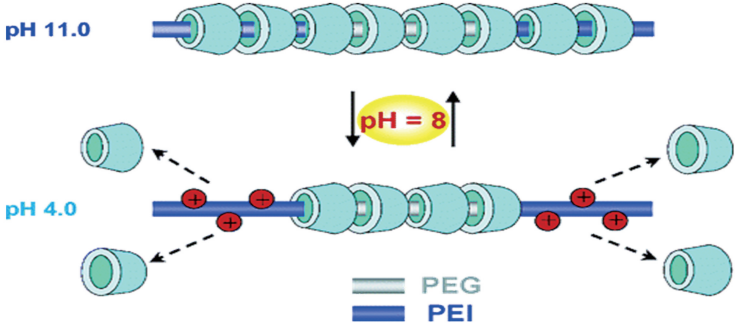


图 9 不同 pH 下的 PRs 结构示意图

Figure 9 Schematic diagram of the structure of polyprotane at different pH

随后加入二硝基甲苯封端制备 PRs,再加入三氯三嗪使得 CD 分子进行交联,得到新型超分子胶体材料。他们使用 PRs 结构作为骨架得到超分子 PRs,在加热状态下可以呈现液晶特性^[34]。图 10 为由两种不同功能化的 PRs 交叉偶联而合成的无分子内交联的滑环凝胶网络^[35]。

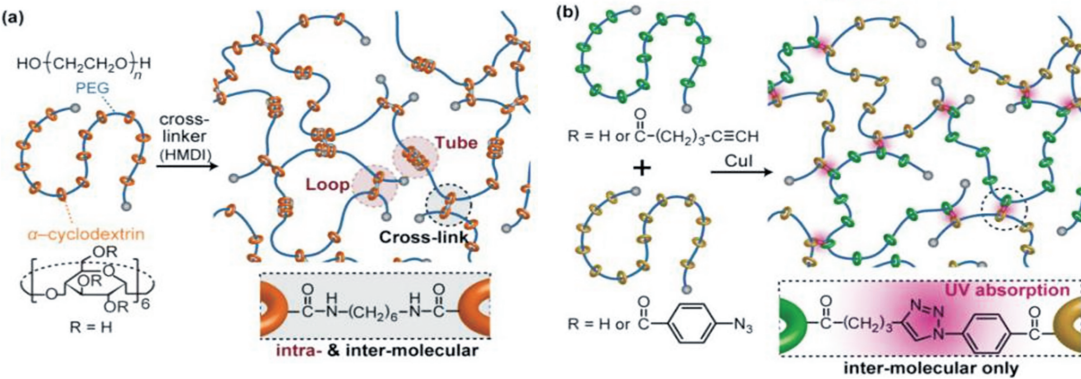


图 10 (a) 常规 PRs 交联形成分子内交联;(b) 由两种不同功能化交联的 PRs

Figure 10 (a) Conventional polyprotane crosslinking to form intramolecular crosslinks;
(b) polyprotane cross-linked by two different functionalizations

3.2 生物医药

CD 具有出色的生物相容性,且 PRs 具有许多功能靶标。它们不仅可以在腔体内包含药物,还可以植入靶标中定性表面以实现靶向药物输送和受控药物释放。Yu 等^[36]利用 PPG 作为主链大分子与 β -CD 合成 PPR,然后以 β -CD- N_3 作为末端封端基团制得 PRs,通过 PRs 上的羟基和亲水间隔基,将琥珀酸酯基紫杉醇衍生物连接在 PRs 上,其结构如图 11 所示。随后通过酯酶催化加快药物装载并加速 PTX 释放,体外实验表明 PR-PTX 复合物易于被肿瘤细胞内化并保留 PTX 的药理活性。

Pei 等^[37]通过利用 α -CD 与在两个末端包含二硫键的线性 PEG 链络合,得到基于 PRs 的造影剂,用于癌症的靶向成像,该产物是一种很有前途的造影剂,具有良好的对比成像性能和生物安全性的肿瘤 MR 成像。Zhang 等^[38]为了提高 α -CDPRs 的水溶性并获得有效的载药量,以 PEG-BA 为轴心, α -CD 为主体分子,Z-L-苯丙氨酸(Z-PHE-OH)为封端剂,合成了以 PEG-BA 为轴心的 PRs,采用两步法合成了水溶性多臂 PRs。多臂 PRs 在臂内的 PHEMA 嵌段中含有活性羟基悬挂基团,用于合成抗肿瘤药物,药物负载量约为 6.6%。

3.3 分子器件

Anderson 等^[39]以 α -CD 为主体,分别以 1, 2-二苯乙烯和联苯基团和线性分子为轴制备分子机器,最后用 3, 5-二羧基苯的钠盐作为封端剂制备 PRs 分子机器。Corra 等^[40]利用 PPR 可逆的酸碱触发分子穿梭过程,在前手性阴离子和机械平面手性形式之间切换适当识别的化学开关。

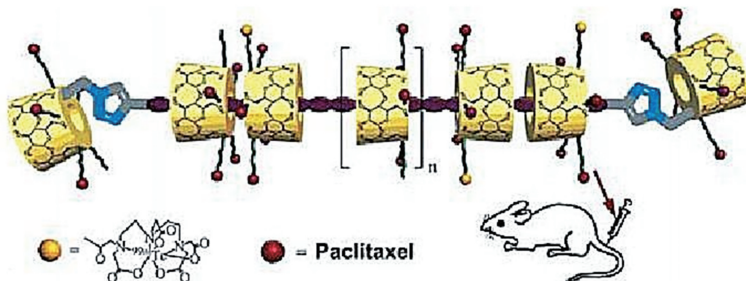


图 11 抗肿瘤活性 PRs 示意图

Figure 11 Schematic diagram of antitumor-active polyprotane

3.4 分子识别

CDs 分子的特殊包结作用(主-客体相互作用、亲-疏水作用、范德华力以及氢键等作用力等)和 PRs 的可修饰性,可以实现不同分子间的识别。Zhang 等^[41]利用正交识别模式,对螺纹和封端过程进行了正交识别,自组装了一种磷酸酯端基的 PRs 类配合物。Sun 等^[42]利用对磺基杯芳烃与基于 CD 的 PPR 之间的主-客体分子识别技术,在水中构建了一个光驱动的线性手性超分子聚合物。另外,超分子聚合物也可用于聚合物的合成、加工和制备分子肌肉、合成纳米材料和基因载体等领域。

4 结语与展望

目前,基于 CD 的 PRs 是超分子化学研究的热点,各种不同类型的主-客体分子用于制备不同结构、形状的 PRs,在此基础上开发的功能材料在分子机器、分子识别、自修复材料、刺激响应材料等应用领域方面研究不断深化和完善,PRs 在这些应用领域展现了优异的性能和广阔的发展空间。但对于 PRs 的研究工作中还有一些问题需要解决。PRs 的链长对其应用性能影响较大,为了满足不同的应用需求,对链长的控制非常关键。对于 PRs 上 CD 的化学修饰制备功能新材料的研究需加强,相关机理和合成技术需深入研究,PRs 的制备研究为不同的应用领域开拓了一种新技术,应用领域对 PRs 的结构又有更高的要求,二者相互促进协调发展将为人类文明和社会发展做出更大贡献。

参考文献:

- [1] Delbianco M, Bharate P, Varela-Aramburu S, et al. Chem Rev, 2015; 1693~1752.
- [2] Fracaroli A M, de Rossi Rita H. Isr J Chem, 2018, 58(9/10): 1102~1111.
- [3] Titi H M, Konar S. Cryst Growth Des, 2019, 19(7): 3603~3606.
- [4] 童林芸. 环糊精化学—基础与应用. 科学出版社, 2001: 10~12
- [5] Yan H, Teh C, Sreejith S, et al. Angew Chem Int Ed, 2012, 51(33): 8373~8377.
- [6] Harada A, Li J, Kamachi M. Nature, 1992, 356(6367): 325~327.
- [7] Harada A, Li J, Kamachi M. Nature, 1994, 370(6485): 126~128.
- [8] 周冬香, 孙涛, 邓维. 有机化学, 2012, 32(2): 239~253.
- [9] Fan X S, Cheng H W, Wu Y H, Wu Y L, Li Z B. Macromol Mater Eng, 2018, 303(9): 1800255.
- [10] 张亚军, 张正奎, 陈伟芝, 李成, 武伟, 蒋锡群. 高分子学报, 2017, 2: 306~314.
- [11] 孔韬. 基于 γ -环糊精非适配单链包结型聚轮烷的制备研究. 北京, 北京理工大学, 2015.
- [12] Okada M, Takashi I M Y, Harada A. Macromol, 2004, 37(19): 7075~7077.
- [13] 孙书, 石建兵, 董宇平, 胡晓玉, 王乐勇. 化学进展, 2014, 26(8): 1409~1426.
- [14] 段楠楠. 基于 β -环糊精包结的二茂铁衍生物聚轮烷的合成与表征. 北京, 北京理工大学, 2016.
- [15] 刘慧君, 齐彩霞, 邓珊霞. 南华大学学报(自然科学版), 2017, 31(3): 92~100.
- [16] Araki J, Ohkawa K, Uchida Y, et al. J Polym Sci Pol Chem, 2011, 50(3): 488~494.
- [17] Iguchi H, Uchida S, Koyama Y. ACS Macro Lett, 2013, 2(6): 527~530.

- [18] Akae Y, et al. *Macromol*, 2020, 53(6): 2169~2176.
- [19] 闫志. 基于环糊精聚轮烷的嵌段共聚物的合成及环糊精在链上运动性能研究. 北京, 北京理工大学, 2016.
- [20] Okada M, Harada A. *Macromol*, 2003, 36 (26): 9701~9703
- [21] Tang P, Ma X, Wu D, et al. *Carbohydr Polym*, 2016, 142: 16~23.
- [22] Zhang X W, Zhu X Q, Tong X M, et al. *J Polym Sci Pol Chem*, 2008, 46(15): 5283~5293.
- [23] Ren L, Ke F, Chen Y, et al. *Macromol*, 2008, 41(14): 5295~5300.
- [24] Kato K, Inoue K, Kidowaki M, et al. *Macromol*, 2009, 42(18): 7129~7136.
- [25] Farcas A, Grigoras M. *Polym Int*, 2010, 52(8): 1315~1320.
- [26] Chan S C, Kuo S W, She H S, et al. *Polym Chem*, 2007, 45: 125~135.
- [27] 孙乐, 范晓东, 陈卫星. *高分子通报*, 2009, 4: 43~48.
- [28] Yamaguchi I, Osaka Da K, Yamamoto T. *Macromol*, 1997, 30(15): 4288~4294.
- [29] Taura D, Li S, Hashidzume A, et al. *Macromol*, 2010, 43(4): 1706~1713.
- [30] Michalski A, Brzezinski M, Lapienis G, et al. *Prog Polym Sci*, 2019, 89: 159~212.
- [31] Wu Y, Guo B, Ma P X. *ACS Macro Lett*, 2014, 3(11): 1145~1150.
- [32] Bruns C J, Stoddart J F. *Front Matter*. John Wiley Sons, Inc. 2016.
- [33] Ha W, Zhao X B, Chen X Y, Jiang K. *ACS Appl Mater Inter*, 2018, 10 (25): 21149~21159.
- [34] 郭爱菊. 基于环糊精运动性能的液晶聚轮烷的制备与表征. 北京, 北京理工大学, 2016.
- [35] Kato K, Ikeda Y, Ito K. *ACS Macro Lett*, 2019, 8(6): 700~704.
- [36] Yu S, Zhang Y, Wang X, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(28): 7272~7277.
- [37] Pe R J, Liu M. *ACS Appl Bio Mater*, 2019, 2(1): 406~416.
- [38] Zhang X L. *ACS Biomater Sci Eng*. 2018, 4(6): 1963~1968.
- [39] 姜冉冉, 孔韬, 叶霖等. *高分子学报*, 2015, 7: 800~807.
- [40] Corra S, Vet C D, Groppi J, et al. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(23): 9129~9133.
- [41] 张芸, 郭敏杰, 么敬霞, 等. *分析化学*, 2014, 42(2): 186~191.
- [42] San R, Xue C, Ma X, et al. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(16): 5990~5993.

Research Progress in Preparation and Application of Supramolecular Polyrotaxane Based on Cyclodextrin

LIU Bo^{1,2}, LIU Xin-hua¹, YU Yang¹, XIE Long^{1,2*}

(1. *School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China*;

2. *North Central University Texas Graduate School, Dezhou 253000, China*)

Abstract: In this paper, the cyclodextrin supramolecular systems and polypseudorotaxane with different structures are classified according to their shapes. The preparation methods of different shapes of polypseudorotaxane are introduced in detail, and the principle of selection of host and guest and the end-capping technology are systematically summarized and analyzed. On this basis, the development and applications of cyclodextrin-based rotanes in new materials, biomedicine and molecular devices are summarized, and put forward suggestions and prospects for the development and existing problems of cyclodextrin supramolecular system.

Key words: Supramolecular; Cyclodextrin; Polyrotaxane; Self-assembly