

葫芦脲超分子(准)聚轮烷的研究进展

侯昭升¹, 谭业邦^{1*}, 黄玉玲¹, 周其凤²

(1 山东大学化学与化工学院, 济南 250100; 2 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要:综述了一类新型超分子-葫芦脲(准)聚轮烷的最新研究进展, 包括一维、二维、三维金属(准)聚轮烷, 主链、侧链有机(准)聚轮烷和树状大分子(准)聚轮烷的最新研究情况, 并对超分子(准)聚轮烷的前景进行了展望。

关键词:聚轮烷; 超分子; 葫芦脲; 进展

自从 Lehn 在 1987 年作了关于超分子化学的诺贝尔演讲之后^[1], 轮烷(rotaxane)作为这一领域的崭新成员迅速崛起。随着超分子化学的飞速发展, 自组装、自组织及自复制现象已成为新的研究热点, 而且通过这些过程形成的轮烷、索烃等超分子实体也为在纳米和分子尺度上设计和构筑新型的分子器件提供了广阔的应用前景。轮烷是由一个大环分子(主体)和一个从其内腔穿过并且两端带有大的基团(封基)的线性分子(客体)组成的分子化合物^[2]。如果没有封基或封基太小, 线性分子与大环分子之间可自由地离解和缔合, 则称为准轮烷(pseudorotaxane)。在天然和人工合成主体中, 人们对冠醚(crown ether)^[3]、环糊精(cyclodextrin)^[4]、杯芳烃(calixarene)^[5]等几类主体化合物进行了大量的研究。进入 20 世纪 90 年代以来, 超分子化学的发展及非共价键相互作用的广泛应用极大地促进了这类化合物的合成, 理论及应用性研究报道、专利申请不胜枚举, 如化合物的捕集与分离、光活性物质的拆分、各种化学、药物的吸附或缓释剂、催化剂及载体、微胶囊乃至轮烷、索烃等类功能纳米材料、超分子实体的合成^[6~8]。

葫芦[6]脲(cucurbituril [6], 简称 CB [6], 也称为南瓜环、瓜环、瓜烃。见图 1)早于 1905 年被合成出来^[9], Freema 和 Mock 等^[10]于 20 世纪 80 年代初重新研究了这个合成反应, 确定了其结构并作为主体化合物进行了研究。对于葫芦[6]脲的自组装结构、超分子实体以及应用性研究直到 1995 年才开始有了迅猛发展, 目前有关 CB [6]的研究报道, 约 80%是 1995 年以后发表的。特别是最近, 澳大利亚 Anthony^[11]和韩国的 Kim 等几乎同时发现了五、七、八等其他多元葫芦脲^[12], 从而形成了葫芦[5, 6, 7, 8]脲家族。这一研究结果无疑为本来就处于萌发状态的葫芦脲的理论及应用性研究扩展了更广阔研究空间和领域。因此, 对葫芦脲系列的系统研究, 不仅可在理论研究方面取得丰硕成果, 在应用性研究方面更有可能大有作为。目前葫芦脲的研究已发展成为一个重要的研究领域。虽然国内已有关于葫芦脲在分子识别和小分子组装方面的综述^[13], 但一直未见到葫芦脲在组装超分子聚轮烷方面的报道, 因此本文就葫芦脲在组装超分子聚轮烷及功能性应用方面的最新研究作全面的综述。由于葫芦脲同系物中除葫芦[6]脲外多为最近才合成提纯得到, 所以主要介绍葫芦[6]脲。

1 轮烷的合成原理及途径

由于轮烷分子是通过环状分子与线形分子之间的超分子作用力而形成, 因此人们就充分利用两者之间超分子作用力用线形分子与环状分子来组装成轮烷分子。这些作用力主要包括金属配位作用、 π -供体-受体作用、疏水作用、氢键等。根据组装的顺序不同, 合成轮烷分子一般有 4 种途径(见图 2): (1)穿

基金项目:教育部出国留学启动基金(2002247)、山东大学青年基金资助项目

作者简介:侯昭升(1976—), 男, 山东大学化学与化工学院在读博士研究生, 发表文章近 10 篇, 跟随谭业邦教授和周其凤院士从事超分子聚合物和功能高分子的研究。

* 通讯联系人, E-mail: ybtan@sdu.edu.cn

线法:首先使线形分子与环状分子结合形成准轮烷,再在线形分子的两端引入封基组装成轮烷分子;(2)夹套法:环状分子的片段与线性分子形成环状配合物,然后再进行闭环反应形成轮烷;(3)滑动法:在较高温度下,使环状分子与带有封基的线形分子形成准轮烷,再冷却而成;(4)对接法:先使分别带有一个封基的两个线形分子片段与环状分子形成环状配合物,然后通过共价作用将线形分子片段连接起来组装成轮烷分子。

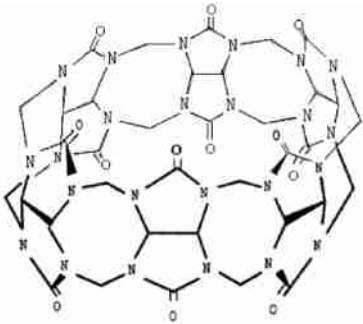


图 1 葫芦脲的结构示意图
Figure 1 Structure of cucurbituril [6]

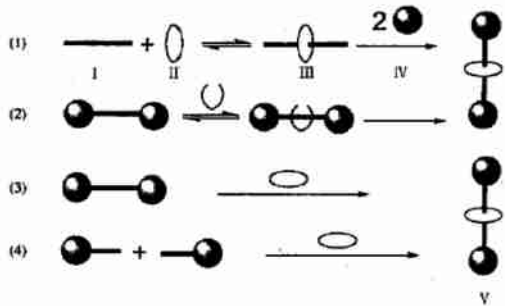


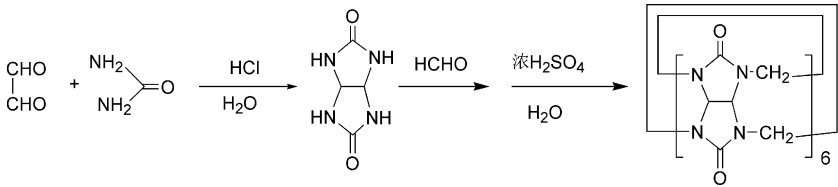
图 2 轮烷分子示意图及轮烷的合成方法
(1)穿线法 (2)夹套法 (3)滑动法 (4)对接法
I 线形分子 II 环状分子 III 准轮烷 IV 封基 V 轮烷

figure 2 The scheme and the approaches to construction of rotaxane

2 葫芦脲[6]的合成方法及葫芦(n)脲的特征

2.1 葫芦脲[6]的合成方法

葫芦脲[6]可通过两步反应制备^[11, 12](scheme 1):(1) 合成葫芦脲的起始原料甘脲很容易通过乙二醇和尿素在酸性条件下反应制得;(2) 甘脲和过量甲醛在酸性条件下发生缩合可制备葫芦[6]脲, Buschmann^[14]优化了合成步骤,安全而经济地制备葫芦[6]脲。



Scheme 1

2.2 葫芦脲的结构特征

(1) 从结构上看,常见的环糊精为喇叭型,而 CB [n]为葫芦型,具有两段开口的空腔,其两端口尺寸相同,空腔直径大于端口直径(见表 1)。在两端口各有 n 个氧原子,更易于捕集到客体或与客体间有更强的相互作用。其两个端口各有与单元结构数相同的氧原子,同时笼壁上有大量的氮原子,其数目四倍于单元结构数目。因此,葫芦脲不仅能容纳尺度合适的分子或离子,还可通过配位键、氢键等不同形式的相互作用与其他分子或离子等质点结合,可以预测,葫芦脲在吸附及缓释方面会有更突出的表现。几种葫芦脲的结构数据见表 1。

(2) 葫芦脲的另一特征是其结构的刚性,由冠醚、杯芳烃、环糊精到葫芦脲,分子结构的刚性依次增强,因此葫芦脲具有较高的热稳定性。葫芦脲不能改变形状以适合客体分子,所以可以预期配位作用必会伴随着极强的专一性和极高的缔合常数。其次,从化学稳定性来看,环糊精为多聚糖类,因此在酸性或碱性环境下是不稳定的,而葫芦脲在强酸性或强碱性介质中都具有良好的稳定性。单

表 1 葫芦脲的结构数据

Table 1 Structural parameters for cucurbiturils

	CB [5]	CB [6]	CB [7]	CB [8]
端口直径/ nm	0.24	0.39	0.54	0.69
空腔直径/nm	0.44	0.58	0.73	0.88
空腔体积/nm ³	0.082	0.164	0.279	0.479
外径/nm	1.31	1.44	1.60	1.75
高度/nm	0.91	0.91	0.91	0.91

体葫芦脲在水溶液中的溶解性虽然很差,但由此形成的轮烷在水中却有很好的溶解性,这一特征也为葫芦脲的研究开创了空间。

3 通过过渡金属自组装合成葫芦尿聚轮烷

以过渡金属配合物作为轮烷的封基不仅满足了构筑轮烷分子的结构需要,赋予了轮烷新的光、电、磁性质,而且利用过渡金属可以形成一维(1D)、二维(2D)(分子项链)和三维(3D)的超分子聚轮烷,从而赋予了金属聚轮烷新的性质。

由于葫芦脲与丁二胺可以形成稳定的包结物($K \approx 10^5$),因此, Kim 等^[15]利用 *N,N*-(二-(4-吡啶甲基)-1,4-丁二胺盐与葫芦[6]脲形成稳定的准轮烷 **1**, 然后加入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 由于 Cu^{2+} 与吡啶上氮的配位作用, 可以得到一维线状聚轮烷组装体 **2**。加入对甲基苯磺酸银 $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3$ 同样可得到一维线状聚轮烷组装体 **3**, 但加入 AgNO_3 则生成六边形的网状结构超分子聚轮烷 **4**, 其中银的不同离子对聚轮烷固态结构起着决定作用^[16](见图 3)。同样, Kim 等^[17]用 *N,N*-(二-(3-吡啶甲基)-1,5-戊二胺盐与葫芦[6]脲形成准轮烷 **5**, 加入 AgNO_3 则形成螺旋状的一维超分子聚轮烷 **6**。Fedin 和 Sykes 等^[18]由葫芦[6]脲与 M_3E_4 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; \text{E}=\text{S}, \text{Se}$) 合成了一维线状超分子聚轮烷。

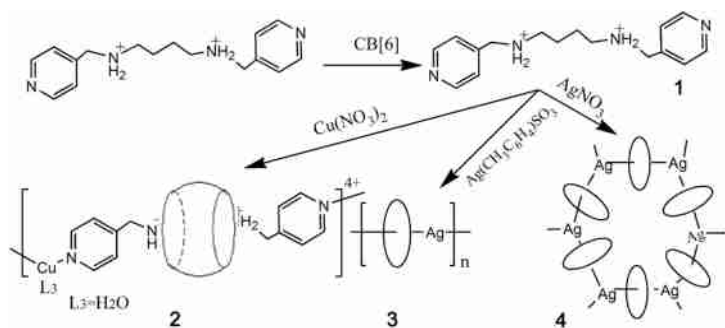


图 3 合成一维和二维的金属准聚轮烷

Figure 3 Synthesis of 1D, 2D metal-pseudopolyrotaxanes **2**, **3**, **4**

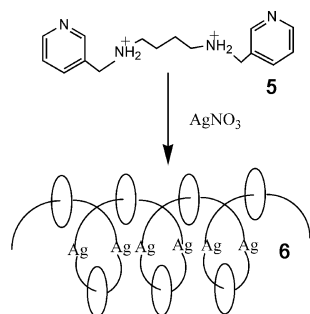


图 4 螺旋状金属一维准聚轮烷 **6** 的合成

Figure 4 Synthesis of helical 1D metal-pseudopolyrotaxane **6**

Kim 等^[19]还研究了葫芦[6]脲与 L 状的非咯啉衍生物{2,10-二[[[(4-吡啶甲基)氨基]丁基]氨基]-1,10-菲咯啉}形成准轮烷 PR44^{2+} , 加入 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 则形成一维折线状的多轮烷组装体。向葫芦[6]脲溶液中加入 Rb^{2+} 离子后, 可形成由 Rb^{2+} 配位连接的一维聚轮烷组装体, 即一个 Rb^{2+} 离子坐落在两个葫芦[6]脲分子之间, 同时与两个葫芦脲的羰基端口配位, 该一维组装体中 Rb^{2+} 离子处最细, 而葫芦脲分子中部最粗, 这样柱形组装体又通过几何互补堆积在一起形成蜂巢状结构配位高分子组装体^[20]。

Kim 等^[21]在准轮烷 PR44^{2+} 的水溶液中加入 $\text{Pt}(\text{en})(\text{NO}_3)_2$ [硝酸(乙二胺合)铂], 回流 24h, 以接近 100% 的产率得到 **7**(见图 5), ^1H NMR 表征产物具有高度对称的结构, X 射线衍射分析表明产物为三角形轮烷分子项链组装体, 其中 CB [6] 穿在三条边上, $\text{Pt}(\text{en})$ 单元位于三个角上, 两个 Pt 单元相距 1.95nm。同样, 简单的改变准轮烷 PR44^{2+} 的末端基团得到准轮烷 PR43^{2+} , 可以得到四边形的多轮烷分子项链组装体 **8**(见图 5), X 射线衍射分析表明两相邻 $\text{Pt}-\text{Pt}$ 相距 1.77nm, 对角 $\text{Pt}-\text{Pt}$ 相距 2.2nm。Kim^[19]等还制备了 L 状的非咯啉衍生物的准轮烷 LP44^{4+} , 然后以二价铜离子作为连接体, 以 2+2 方式得到四边形的多轮烷分子项链组装体 **9**(图 6)。X 射线表明每个分子项链中含有 4 个 Cu^{2+} , 其中两个 Cu^{2+} 作为连接体, 而另外两个 Cu^{2+} 却位于非咯啉的角落处。X 射线衍射分析还表明这种分子项链的尺寸为: $1.93 \times 1.7\text{nm}$ 。同样, 以金属配合物 $\text{Pt}(\text{en})(\text{NO}_3)_2$ 作为连接体与准轮烷 LB44^{4+} 反应也得到四边形的多轮烷分子项链组装体 **10**(见图 6)。X 射线衍射分析表明每个分子项链中含有 2 个 $\text{Pt}(\text{en})^{2+}$, $\text{Pt}-\text{Pt}$ 相距 2.64nm。

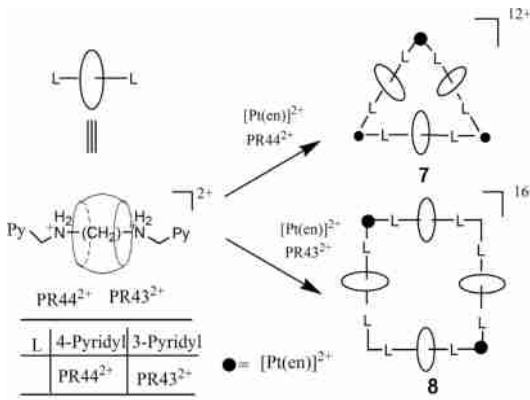


图 5 二维分子项链 7, 8 的合成

Figure 5 Synthesis of 2D molecular necklace 7, 8

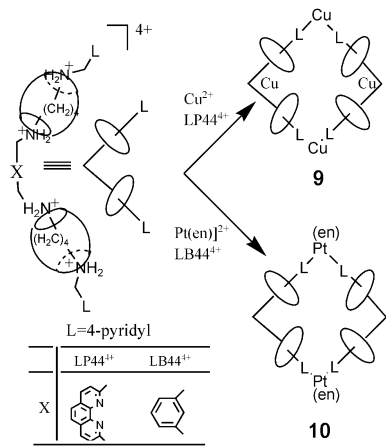
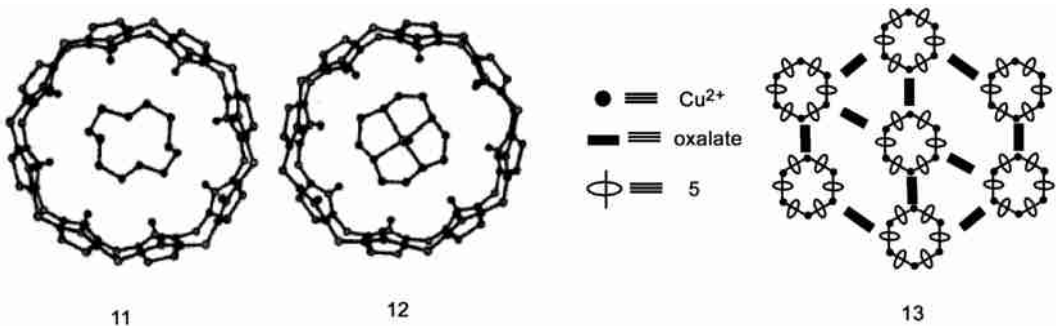


图 6 通过 2+2 方法合成二维分子项链 9, 10

Figure 6 Synthesis of 2D molecular necklace 9, 10 with 2+2 method

Kim 等^[22]还发现大环(1, 4, 7, 10-四氮杂十二烷或 1, 4, 8, 11-四氮杂十四烷)先包结入葫芦[8]脲中, 形成大环中的大环 11, 然后一个过渡金属离子又可以与内大环键合, 得到 12。同样, Kim 等^[23]在准轮烷 5 中加入 Cu(NO₃)₂ 和草酸钠则得到多聚轮烷网络体 13, 其中铜离子与两个吡啶环中的氮配位, 而草酸根又可将两个铜离子连接起来, 从而形成二维具有大的空腔和通道的多聚轮烷网络体。



由葫芦[6]脲与 N, N'-二(3-氰基苄基)-1,4-二胺基丁烷和 N, N'-二(4-氰基苄基)-1,4-二胺基丁烷形成准轮烷 PCN43²⁺、PCN44²⁺, 然后加入 Tb(NO₃)₃, 氰基在水热条件下被氧化成羧酸根后与 Tb³⁺ 离子配位, 组装成二维多聚轮烷网络体 15 和三维多聚轮烷网络体 14, 其中葫芦[6]脲珠子穿在三维镧系金属离子配位高分子网络上^[24] (见图 7)。

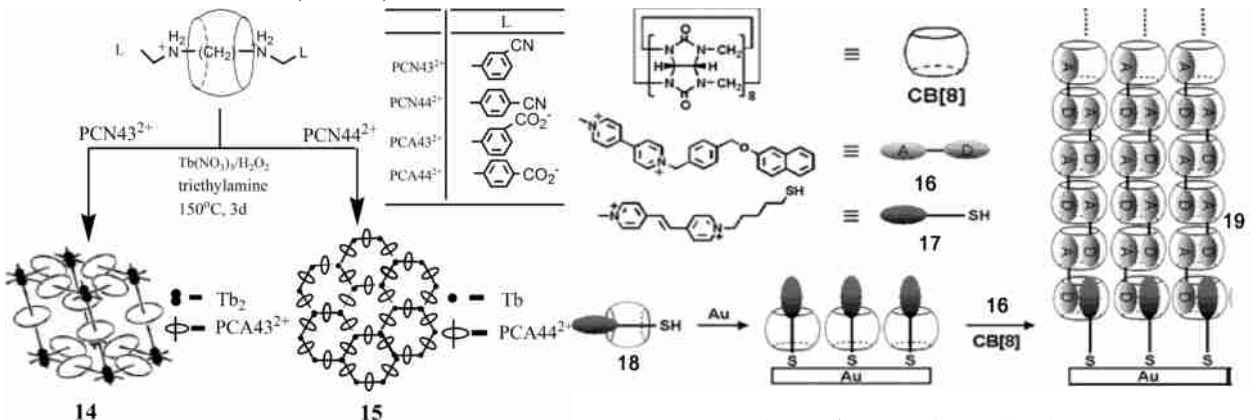


图 8 Au 表面逐步生长的准聚轮烷

Figure 8 Growth of polypseudorotaxanes on Au

图 7 二维、三维金属聚轮烷网络 14、15 的合成

Figure 7 Synthesis of 2D, 3D polyrotaxane 14, 15

烷 **18** 于 Au 的表面配位, 然后加入 CB[8] 和含有联吡啶基团的 **16**, 通过自组装在 Au 的表面逐步长成聚轮烷网络 **19**。

4 通过有机聚合物合成葫芦脲聚轮烷

从 20 世纪 90 年代, 有一系列的含有大环(CDs)的有机轮烷聚合物被成功的合成出来, Harada 等^[26] 最早利用后穿的方法合成了主链含有 α -CDs 的聚乙二醇(PEG), 此后, 一系列的直链线型聚合物与大环 α -、 β -、 γ -环糊精, 冠醚等作用的聚轮烷被成功的合成出来, 例如: 聚丙二醇(PPG)^[27]、聚烷基亚胺^[28]、PEO-PPO-PEO 三元共聚物^[29]、聚紫精^[30]、聚氨基甲酸乙酯^[31]等。但含有葫芦脲的有机轮烷聚合物却是最近几年才被合成出来, 而且由于葫芦脲优越的结构性能, 现已成为此类合成中的研究热点。

4.1 主链葫芦脲聚轮烷

Steinke 等^[32]报道了一种新颖的合成聚轮烷的方法, 由 2, 6-二氯甲基-3, 5-二甲苯分别制备把相应的炔胺和叠氮, 借助在葫芦[6]脲内腔中发生 1, 3-偶极环加成反应, 形成聚轮烷组装体(见图 8), 在此反应中, 大环葫芦脲起到催化剂的作用(反应速度为无葫芦脲的 5.5×10^5)。他们^[33]还使用小的双功能化炔胺和叠氮, 同样可以得到线状低聚三唑聚轮烷组装体。调节 pH 值, 可以把线状低聚三唑从葫芦[6]脲空腔中抽出(见图 9), 从而得到纯净的聚合物。对于利用葫芦脲作为催化剂来催化 1, 3-偶极环加成反应, 且生成区域专一的产物的反应, Steinke 等^[34]对其进行了详细的研究。

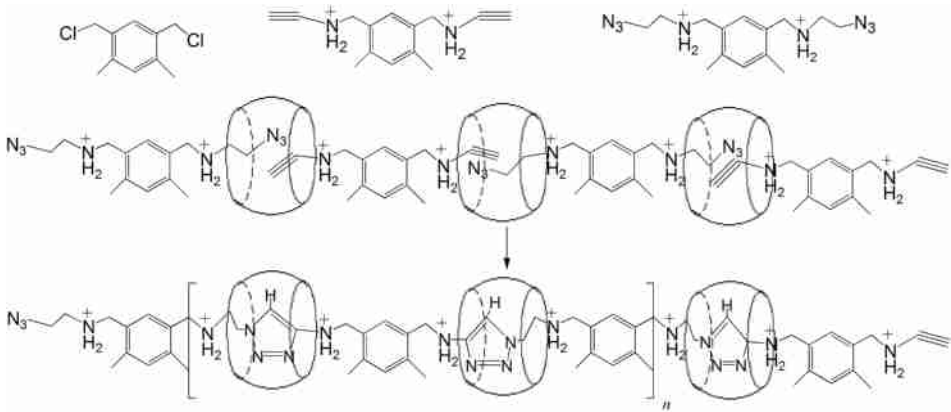


图 9 通过 CB [6]作催化剂合成有机聚轮烷组装体
Figure 9 Synthesis of organic polyrotaxane catalysed by cucurbituril [6]

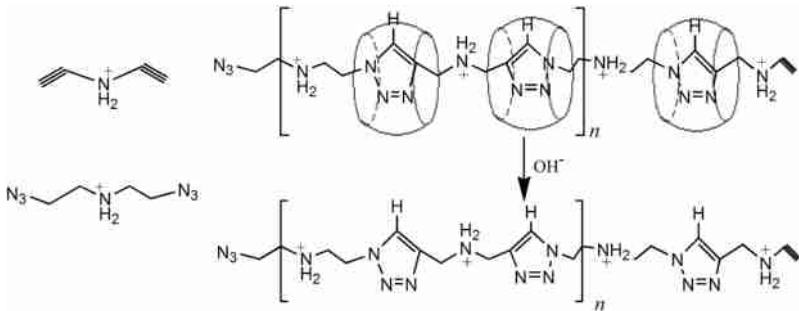


图 10 CB [6]随着 pH 的变化从准聚轮烷的上脱落
Figure 10 CB [6] detheading from pseudopolyrotaxanes by changing pH of the solution

Steinke 等^[35]用 $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$ 来还原尼龙-6, 6, 得到较高产率的聚己胺(酰基的还原可达 97%), 然后与葫芦[6]脲反应的到主链准聚轮烷 **20**(见图 10), 并通过¹HNMR 研究了反应不同时间后的葫芦[6]脲在聚合物中的含量。在 90℃下, 反应 384h 后, 葫芦[6]脲在聚合物中的含量达到了平衡, 此时葫芦脲与聚合物单元的比为 0.5:1, 这证明自由的和包裹的己胺单元是交替的。

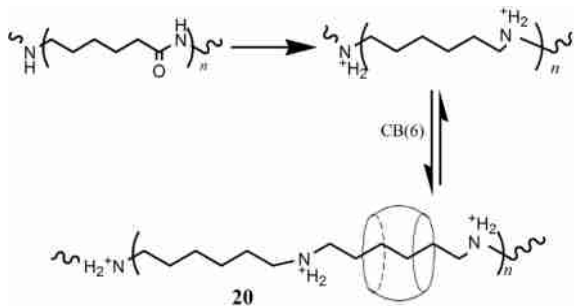


图 11 主链聚轮烷 **20** 的合成

Figure 11 Synthesis of main-chain polyrotaxanes **20**

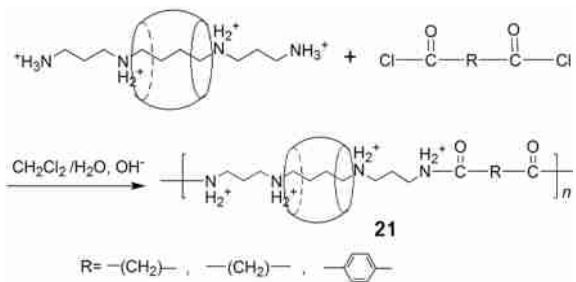
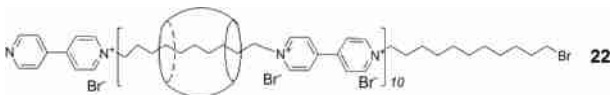


图 12 主链聚轮烷 **21** 的合成

Figure 12 Synthesis of main-chain polyrotaxanes **21**

Kim 等^[36]用精胺准轮烷与二酰氯通过截面聚合得到一系列的主链准聚轮烷 **21** (见图 11), 并通过 IR、DSC 和 DTA 等手段对其进行了研究, 证明产物与预期的一样。但是合成的这种准聚轮烷在普通溶剂中的溶解性很差, 限制了这种新型准聚轮烷的进一步的研究。Buschmann 等^[37]也用此法合成了一系列的含有葫芦脲的聚轮烷和准聚轮烷, 并研究了葫芦脲在不同聚轮烷中的含量以及聚轮烷的热行为。

Kim 等^[38]使用含有约十个联吡啶单元的多聚紫精与葫芦[6]脲制得了主链准聚轮烷 **22**, 这种准聚轮烷在水中有好的溶解性, 有趣的是准轮烷中每个联吡啶单元上的葫芦[6]脲的数目可在 0.1~1.0 之间精确控制, 其中葫芦[6]脲坐落在联吡啶单元之间的亚癸基上。



4.2 侧链葫芦脲聚轮烷

到目前为止, 有关侧链(准)聚轮烷的报道很少, Ritter 等^[39]报道合成了侧链含有环糊精的硫醚类聚轮烷, Takata 等^[40]报道合成了冠醚类侧链聚轮烷。而有关侧链葫芦脲聚轮烷目前见到的只有一篇。

谭业邦等^[41]合成了侧链为精胺类和丁二胺类的聚合物, 并用 HBr 对侧链进行质子化, 然后用葫芦[6]脲进行组装, 得到两种侧链葫芦脲准聚轮烷 **23**、**24** (见图 12), 通过¹HNMR 表征, 发现葫芦[6]脲与聚合物单元的摩尔比为 1:1, 这在主链聚合物中是很少见的。通过 DTA 研究发现, 这种侧链聚轮烷具有很好的热稳定性。并且这种聚轮烷在水溶液中可以随着 pH 的变化, 葫芦[6]脲可以脱离和重新结合, 这在聚合物的功能性方面有很大的用处。

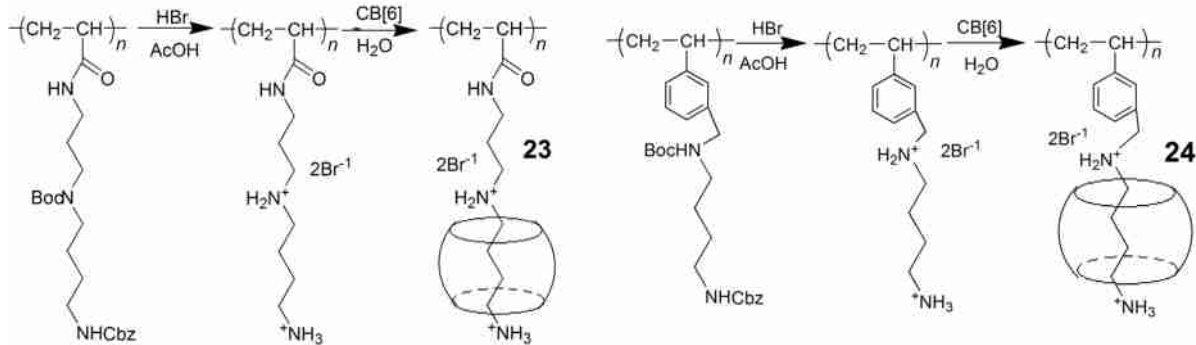


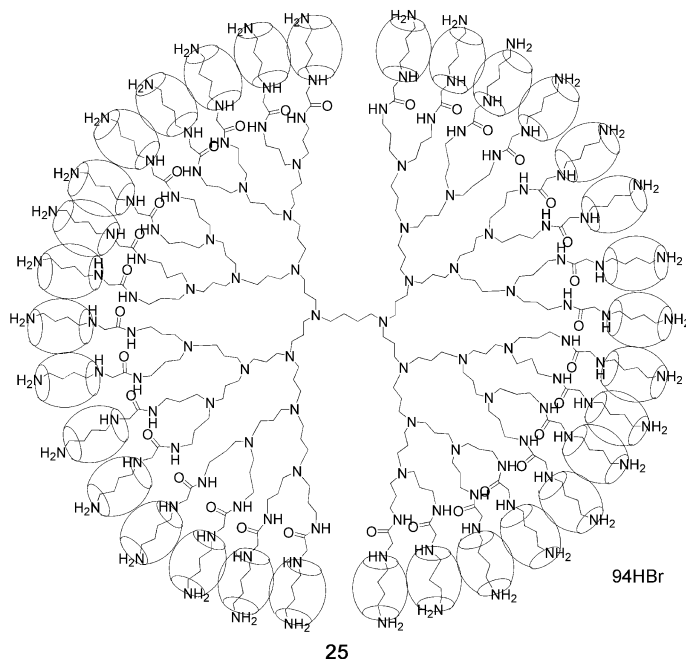
图 13 侧链准聚轮烷 **23**, **24** 的合成

Figure 13 Synthesis of side-chain polyrotaxanes **23**, **24**

5 树状葫芦脲轮烷大分子

由于树状大分子具有非常规整、精致的结构, 其体积、形状和功能基可在分子水平精确控制, 并具有小分子和聚合物所不具有的特性。把轮烷引入树状大分子, 得到树状轮烷大分子, 从而促进树状轮烷大分子在功能性方面的发展。环糊精、冠醚等树状轮烷大分子已有报道^[42, 43]。

Kim 等^[44]制得了新的准轮烷末端的树状分子(第四代, G4), 其中通过非共价相互作用在多胺树状分子外围形成的葫芦[6]脲准轮烷 **25**。分子的尺寸从 4nm 提高到 4.9nm(G3), 其刚性也有所增强, 并且树状分子外围的密集的二胺链可以在树的内部和外部形成一种隔离带。而胺链随着 pH 值的提高, 葫芦[6]脲将脱离二胺链, 因此可用来运输分子。



Kalfer 等^[45]合成了以由 4,4-联吡啶和 CB [7] 组装的轮烷为核心的新型树状大分子(G3), 并对其电化学性质进行了研究。

6 现状及展望

利用金属配合物可以合成的一维、二维和三维金属葫芦脲(准)聚轮烷具有非常精致的结构, 可以在分子水平精确控制, 特别是二维和三维金属葫芦脲(准)聚轮烷, 具有较多的空腔和通道, 因此会在物质的分离、催化剂和传感器等方面大有用途; 把葫芦脲应用到有机聚合物中, 不仅使聚合物获得高的刚性和热稳定性, 而且利用葫芦脲随着外部条件的改变而自由的脱落和重新缔和的性质, 可以合成用传统方法不易合成的聚合物, 例如具有生物活性的多胺类聚合物等; 葫芦脲与树状大分子组装形成的超分子准轮烷则在分子(药物分子等)的传送方面大有用途。

葫芦脲(聚)轮烷虽然是一个刚刚起步的领域, 但由于葫芦脲具有以往大环主体所不具有的性质: 高度对称的立体结构、高的热稳定性, 以及强酸、强碱中的稳定性引起生物科学、材料科学特别是化学研究人员的极大兴趣和投入, 使其在短期内就获得了飞速发展, 并不断有新的突破。估计今后仍将是研究的热点, 但研究的重点将逐渐转向应用方面。

参考文献:

- [1] Lehn J M. Angew Chem Int Ed, 1988, 27: 89.
- [2] Schill G. Catenanes, Rotaxanes and Knots. New York: Academic Press, 1971.
- [3] Atwood J L, Davies J E D, MacNicol D D, Vogtle F. Pergamon Press, Oxford, 1996, p. 1.
- [4] Szejtli J, Ose T. In Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 3, Eds.
- [5] (a) Gutsche C D. In Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry, Es, Royal Society of Chemistry, London, 1989, p. 1. (b) Danil de Namor A F, Cleverley R M, Zapata Omachea M L. Chem Rev, 1998, 98(7): 2495
- [6] Chen X H, Cong F Z, Liu S C, et al. Sino-Foreign Joint-Venture Yizhou Pharmaceutical Co. Ltd, Harbin; P R China. CN 1251306, 2000, 5
- [7] Holland L, Rizzi G, Malton P. The Procter & Gamble Company. US. WO 0067717, 2000, 11.
- [8] Takeshita K. Urata Toppan Printing Co Ltd. JP. 2001029054, 2001, 6.

- [9] Behrend R; Meyer E, Rusche F. Liebigs Ann Chem, 1905, 339;1.
- [10] Freeman W A, Mock W L, Shih N Y. J Am Chem Soc, 1981, 103(24);7367.
- [11] Arnold A P, Unisearch L, Blanch R J, et al. USA WO0068232, 2000, 11.
- [12] (a)Kim J, Jung I S, Kim S Y, Lee E, et al. J Am Chem Soc, 2000, 122(3);540;(b)Kim K, Jung I S, Kim S Y, et al. USP 6365743B1, 2002,4.
- [13] 韩宝航, 刘育. 有机化学, 2003,23(2);139.
- [14] Buschmann H J, Fink H, Schollmeyer E, DE 19603377, 1997[Chem. Abstr. 1997,127,205599q].
- [15] Whang D,Jeon Y M,Heo J, Kim K.J Am Chem Soc, 1996, 118(45);11333.
- [16] Whang D, Kim K.J Am Chem Soc, 1997, 11(9);451.
- [17] Whang D, Heo J, Kim C A, Kim K. Chem Comm, 1997,2361.
- [18] Sokolov M N, Virovets A V, Dybtsev D N, et al. Angew Chem Int Ed, 2000, 39; 1659.
- [19] Roh S G, Park K M, Sakamoto S, et al. Angew Chem Int Ed, 1999, 38; 637.
- [20] Heo J, Kim S Y, Whang D, Kim K. Angew Chem Int Ed, 1999, 38;641.
- [21] Whang D, Park K M, Jeon Y M, et al.J Am Chem Soc, 1998, 120(19);4899.
- [22] Jon S Y, Kim J, Kim M, et al. Angew Chem Int Ed, 2001, 40;2116.
- [23] Lee E, Kim J, Heo J,et al. Angew Chem Int Ed, 2001, 40;399.
- [24] Lee E, Heo J, Kim K. Angew Chem Int Ed, 2000, 39;2699.
- [25] Kim K, Kim D, Lee J W, et al. Chem Commun, 2004, 848.
- [26] Harada A, Li J, Kamachi M. Nature, 1992, 356;325.
- [27] Harada A, Li J, Kamachi M, Proc Jpn Acad B Phys Biol Sci, 1993, 69;39.
- [28] Hermann W, Keller B, Wenz G. Macromolecules, 1997, 30;4966.
- [29] Fujita H, Ooya T, Yui N. Macromolecules, 1999, 32;2534.
- [30] Harada A,Okada M, Kawaguchi Y, Kamachi M. Polym Adv Technol, 1999, 10; 3.
- [31] Gong C G, Ji Q, Subramaniam C, Gibson H W. Macromolecules, 1998, 31;1814.
- [32] Tuncel D, Steinke J H G. Chem Commun, 1999,1509.
- [33] Krasia T C, Steinke J H G. Chem Commun, 2002,22.
- [34] Tuncel D, Steinke J H G. Macromolecules, 2004, 37;288.
- [35] Tuncel D, Steinke J H G. Chem Commun, 2001,253.
- [36] Do C H, Lee G W, Choi S W, Kim K. unpublished results.
- [37] Meschke C, Buschmann H J, Schollmeyer E. Macromol Rapid Commun, 1998, 19;59.
- [38] Choi S W, Lee J W, Ko Y H, Ki m K. Macromolecules, 2002, 35;3526.
- [39] (a) Noll O, Ritter H. Macromol Rapid Commun, 1997, 18;53; (b)Jeromin J, Ritter H. Macromolecules, 1999, 32; 5236.
- [40] (a)Takata T, Kawasaki H, Kihara N,et al. Macromolecules, 2001,34;5449;(b)Takata T, Kawasaki H, Asai S, et al. Chem Lett, 1999, 111.
- [41] Tan Y B, Choi S W, Lee J W, et al. Macromolecules, 2002, 35;7161.
- [42] Alvarez-Parrilla E, Cabrer P R, Al-Soufi W, et al. Angew Chem Int Ed,2000, 39;2856.
- [43] Elizarov A M, Chiu S H, Glink P T. Org Lett, 2002, 4;679.
- [44] Lee J W, Ko Y H, Park S H, et al. Angew Chem Int Ed, 2001, 40;746.
- [45] Ong W, Kalfer A E. Angew Chem, 2003, 115(19); 2214.

Progress in Study of Supramolecular (pesudo)Polyrotaxanes with Cucurbituril

HOU Zhao-sheng¹, TAN Ye-bang^{1*}, HUANG Yu-ling¹, ZHOU Qi-feng²

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong Univerdity, jinan, 250100 China)

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: This article reviews the research progress of a new kind of supramolecular (pseudo)polyrotaxanes with cucurbituril in recent years, including one, two and three-dimensional metal-(pseudo)polyrataxanes, main chain, side chain organic (pseudo)polyrotaxanes and dendritic (pseudo)polyrotaxanes. The perspectives of supramolecular (pseudo)polyrotaxanes with cucurbituril are previewed.

Key words: Polyrotaxanes; Supramolecule; Cucurbituril; Progress