



ADVANCED TOPICS IN SCIENCE AND TECHNOLOGY IN CHINA  
国家科学技术学术著作出版基金资助项目

# 超分子聚合物

SUPRAMOLECULAR POLYMERS

黄飞鹤 翟春熙 郑波 李世军 编著

ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS  
浙江大学出版社

063/HFD



ADVANCED TOPICS IN SCIENCE AND TECHNOLOGY IN CHINA  
国家科学技术学术著作出版基金资助项目

# 超分子聚合物

## SUPRAMOLECULAR POLYMERS

黄飞鹤 翟春熙 郑波 李世军 编著

ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS  
浙江大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

超分子聚合物/黄飞鹤等编著. —杭州: 浙江大学出版社, 2012. 4

ISBN 978-7-308-09226-5

I. ①超… II. ①黄… III. ①超分子结构—聚合物  
IV. ①063

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 212538 号

## 超分子聚合物

黄飞鹤 翟春熙 郑波 李世军 编著

---

策 划 季 峥 希 言

责任编辑 季 峥

封面设计 林智广告

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 杭州大漠照排印刷有限公司

印 刷 杭州杭新印务有限公司

开 本 87mm×1092mm 1/16

印 张 11.5

字 数 225 千

版 印 次 2012 年 4 月第 1 版 2012 年 4 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-308-09226-5

定 价 55.00 元

---

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话 (0571) 88925591



## 前 言

探索新的聚合反应机理,发现新的聚合方法,以制备满足不同场合需要的高分子材料,是 21 世纪高分子科学发展的重要方向之一,对建设自主创新型国家具有重要的意义。传统高分子的重复单元主要是通过共价键连接在一起的。将超分子化学和高分子合成化学紧密结合,借助分子间弱的非共价键相互作用(如氢键、亲水-憎水作用、主客体分子识别、 $\pi-\pi$ 堆积作用以及静电相互作用),使单体在溶液中自组装来“合成”超分子聚合物,是高分子合成化学的最新进展之一,也是当前高分子领域内的研究热点。超分子聚合物已经在某些方面有了具体的应用,例如对现有聚合物改性。超分子聚合物是一动态聚合物的特性使得它们可应用于药物缓释、日常保健、废物管理等方面。基于非共价键相互作用来设计并制备具备新颖结构和功能的超分子聚合物已经受到世界的普遍重视,并已成为高分子科学的重要发展方向之一。可以说,超分子聚合物的出现改写了高分子科学的定义。正是考虑到超分子聚合物研究的重要性,超分子聚合物被国家自然科学基金委确定为“十一五”规划的择优支持领域,并从 2008 年开始在国家自然科学基金的申请中有了超分子聚合物这一条目和相应的申请代码。

在国家自然科学基金的资助下,多年来,我们课题组一直致力于超分子聚合物的设计、制备和表征工作,已有一些研究成果发表于国际核心化学期刊。鉴于国内目前还未有一本与超分子聚合物相关的学术著作,我们感到有必要编写一本介绍超分子聚合物的书籍。在本书中,我们尝试将科研成果和文献有机地结合起来,遵循在科研中一直坚持的先小的分子聚集体再大的分子聚集体的思路,先在第一章中介绍由小分子和小分子自组装而成的准轮烷、轮烷和索烃等小的分子

聚集体,接着在第二章中介绍由小分子和高分子自组装而成的准聚轮烷、聚轮烷和聚索烃,然后在第三章中介绍由小分子和高分子或高分子和高分子自组装而成的超分子大分子,最后在第四章中介绍由小分子和小分子自组装而成的超分子聚合物。我们主要根据构筑单元自组装时驱动力的不同对各种聚集体进行分类并加以介绍,同时通过大量国内外相关领域的最新科研成果实例,重点介绍各种聚集体的设计原理、制备基础以及所表现出来的各种性质和功能。我们力求本书内容丰富新颖,并希望本书的出版对我国超分子聚合物的教学和科研有所帮助。

在此衷心感谢国家科学技术学术著作出版基金的资助!

超分子聚合物科学是一门非常年轻的交叉科学,涉及很多新概念、新名词,由于作者水平有限,难免有疏漏和错误之处,敬请同行和广大读者批评指正。

黄飞鹤

2011年9月30日于求是园



# 目 录

第 1 章 准轮烷、轮烷和索烃 .....	( 1 )
1.1 引 言 .....	( 1 )
1.2 准轮烷和轮烷的合成和应用 .....	( 2 )
1.2.1 统计学缠绕法制备准轮烷和轮烷 .....	( 3 )
1.2.2 化学转移法制备准轮烷和轮烷 .....	( 4 )
1.2.3 基于氢键作用制备准轮烷和轮烷 .....	( 4 )
1.2.4 基于亲水-疏水相互作用制备准轮烷和轮烷 .....	( 13 )
1.2.5 基于金属配位作用制备准轮烷和轮烷 .....	( 21 )
1.2.6 基于 $\pi-\pi$ 堆积相互作用和电荷转移制备准轮烷和轮烷 .....	( 23 )
1.3 索烃的合成和应用 .....	( 27 )
1.4 结论与展望 .....	( 30 )
参考文献 .....	( 30 )
第 2 章 准聚轮烷、聚轮烷和聚索烃 .....	( 41 )
2.1 引 言 .....	( 41 )
2.2 准聚轮烷和聚轮烷的合成和应用 .....	( 41 )
2.2.1 主链准聚轮烷和聚轮烷的合成和应用 .....	( 43 )
2.2.2 侧链准聚轮烷和聚轮烷的合成和应用 .....	( 62 )
2.2.3 其他准聚轮烷和聚轮烷及相关结构的合成和应用 .....	( 68 )
2.3 聚索烃的合成和应用 .....	( 72 )
2.4 结论与展望 .....	( 77 )
参考文献 .....	( 77 )

第3章 超分子大分子 .....	(94)
3.1 引言 .....	(94)
3.2 超分子大分子的合成和应用 .....	(95)
3.2.1 基于离子相互作用制备超分子大分子 .....	(95)
3.2.2 基于氢键作用制备超分子大分子 .....	(100)
3.2.3 基于金属配位作用制备超分子大分子 .....	(108)
3.2.4 基于主客体络合作用制备超分子大分子 .....	(115)
3.3 结论与展望 .....	(121)
参考文献 .....	(121)
第4章 小分子自组装构筑超分子聚合物 .....	(127)
4.1 引言 .....	(127)
4.2 超分子聚合物的合成和应用 .....	(128)
4.2.1 基于多重氢键作用制备超分子聚合物 .....	(128)
4.2.2 基于金属配位作用制备超分子聚合物 .....	(135)
4.2.3 基于 $\pi-\pi$ 堆积相互作用制备超分子聚合物 .....	(140)
4.2.4 基于主客体络合作用制备超分子聚合物 .....	(150)
4.3 结论与展望 .....	(163)
参考文献 .....	(163)

## 第 1 章

# 准轮烷、轮烷和索烃

### 1.1 引言

轮烷(rotaxane)源于拉丁词汇“wheel”和“axle”,它由线性的哑铃状分子和穿在哑铃状分子上的环状分子组成。此哑铃状分子的两端是大体积的封端基团(stopper),确保了大环分子不会从线性轴分子的两端滑脱,而线性分子和环状分子之间并不存在共价键连接。索烃(catenane)来源于拉丁语“catena”,意为“链”。索烃是由联索环组成的分子,含有两个或多个相扣的大环,每个环之间同样不为任何共价键所连接。轮烷和索烃可用统计方法合成或模板作用合成。轮烷和索烃是最常见的小分子机械互锁结构,可用 $[n]$ 轮烷和 $[n]$ 索烃表示( $n$ : 互锁结构单元的数目)。譬如,人们形象地将 $[2]$ 轮烷或 $[2]$ 索烃的两个互锁结构单元比喻为一对亲密恋人,虽不相连,却永不分离。轮烷和索烃特殊的机械互锁结构决定了它们在纳米功能材料和分子机器等方面具有很大的应用潜力。

还有一类在结构上与轮烷很相似的超分子组装体,叫做准轮烷(pseudorotaxane),相对于轮烷,它不包含用于稳定超分子结构的封端基团(stopper);相对于索烃,它的线性轴没有闭合。准轮烷常用作合成轮烷和索烃的前体,是合成轮烷和索烃的重要基础。准轮烷结构越稳定,亦即主体分子和客体分子间所形成的络合物的络合常数越高,越有利于高效地制备轮烷和索烃。因此,制备结构稳定的准轮烷是高效获得轮烷和索烃的基础,非常重要。

在化学拓扑学上,准轮烷、轮烷和索烃都是重要实例,因此备受化学家们的关注。



## 1.2 准轮烷和轮烷的合成和应用

最简单的轮烷(准轮烷)结构由一个线性分子和一个环状分子构成,可用[2]轮烷([2]准轮烷)表示。由1个(或 $n-1$ 个)线性分子和 $n-1$ 个(或1个)环状分子构成的轮烷(准轮烷)用[n]轮烷([n]准轮烷)表示(图1.1)。

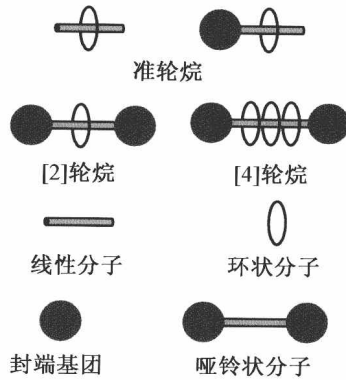


图 1.1 准轮烷、轮烷及其结构单元

根据构筑机理的不同,轮烷的构筑方法可分为夹套法(clipping)、穿线封端法(threading-followed-by-stoppering)、滑移法(slipping)以及最近发展起来的穿线收缩法(threading-followed-by-shrinking)和穿线膨胀法(threading-followed-by-swelling)(图1.2)。

在夹套法中,环状分子的片段先与带有封端基团的线性分子形成夹心型配合物,再进行闭环反应而形成轮烷。

在穿线封端法中,首先使线性分子受非共价键作用驱动,穿入环状分子内腔中形成准轮烷,之后在其两端引入大的封端基团组装成轮烷。

滑移法指的是在较高温度下,使内径相当的环状分子与带有封端基团的线性轴分子形成类轮烷(rotaxane-like inclusion complex),再冷却而得到轮烷,在这一过程中利用了大环尺寸的温度依赖性。

在穿线收缩法<sup>[1a]</sup>中,线性轴分子在穿过大环的空腔后,大环收缩,从而形成轮烷。在这一过程中,关键是线性轴分子两端基团的体积大小要合适,使得大环在收缩前可以穿过,在收缩后却不能穿过。滑移法和穿线收缩法的区别在于,滑移法中利用的是大环的物理收缩,而在穿线收缩法中利用的是化学反应使大环产生化学收缩。

在穿线膨胀法<sup>[16]</sup>中,先使一端有封端基团的线性轴分子穿入大环而形成半轮烷,然后再胀大线性轴分子的另一端而实现封端。要利用穿线膨胀法来制备轮烷需要满足如下条件:①增大末端基团时不引入其他原子或基团;②大环和线性轴分子之间有足够的结合力,同时选择一个恰当的大小尺寸,使得大环在末端基团体积增大之前能顺利套上,但之后不会脱离;③末端基团体积胀大的条件必须可控。

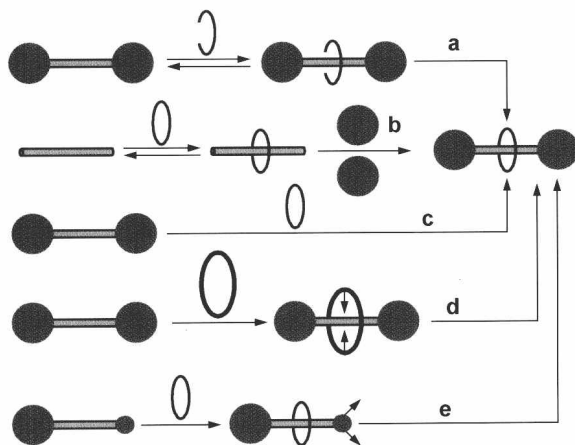


图 1.2 构筑轮烷的主要方法

(a) 夹套法;(b) 穿线法;(c) 滑移法;(d) 穿线收缩法;(e) 穿线膨胀法

而根据形成轮烷和准轮烷时主要驱动力的不同,轮烷和准轮烷的制备方法可以分为统计学缠绕、化学转移、受氢键驱动、受亲水-疏水相互作用驱动、受金属配位作用驱动、受 $\pi-\pi$ 堆积相互作用以及电荷转移驱动六种。下面将一一予以介绍。

### 1.2.1 统计学缠绕法制备准轮烷和轮烷

1967年,Harrison首先采用统计学缠绕法制备准轮烷和轮烷<sup>[2]</sup>(图1.3)。这是一种纯统计学方法,形成准轮烷和轮烷的过程中没有明显的驱动力。与其他方法相比,此法效率较低,因而近年来应用很少。



图 1.3 统计学缠绕法制备准轮烷和轮烷

### 1.2.2 化学转移法制备准轮烷和轮烷

此法始于 20 世纪 60 年代, Schill 等人<sup>[3]</sup>通过如图 1.4 所示的化学转移法合成了轮烷。但由于该方法步骤复杂, 产率较低, 近来也较少应用。

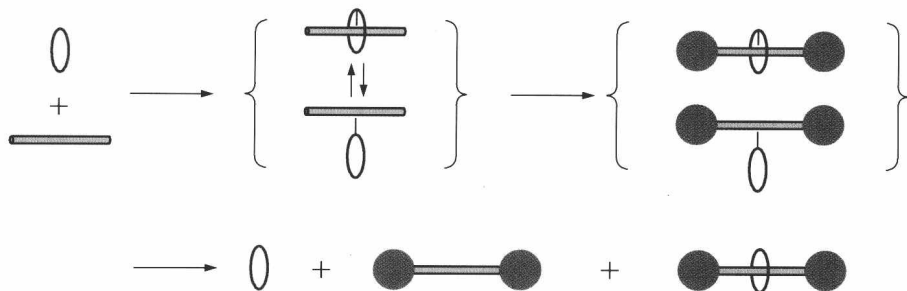
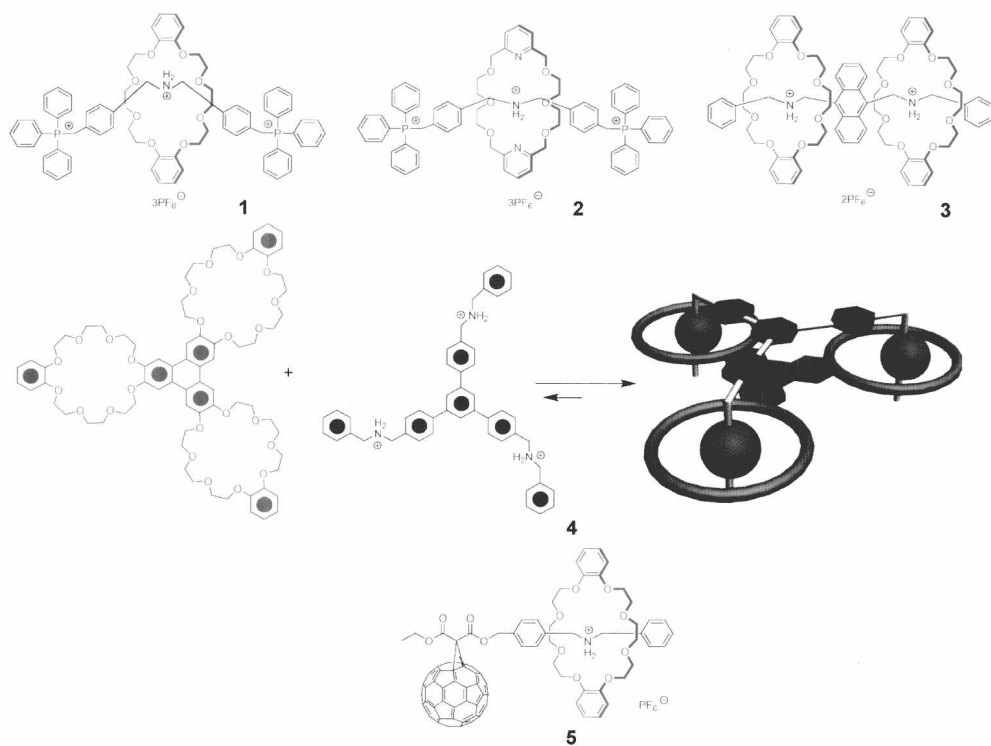


图 1.4 化学转移法制备准轮烷和轮烷

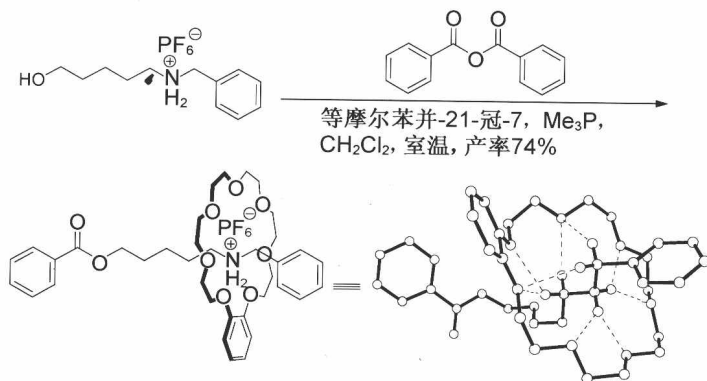
### 1.2.3 基于氢键作用制备准轮烷和轮烷

近十年来, 依靠氢键作用来制备准轮烷和轮烷越来越广泛地被应用。一些含孤对电子的原子(如 N 原子和 O 原子)可以和某些基团(如—NH—、—OH 和—NH<sub>2</sub><sup>+</sup>—)上的氢原子形成氢键, 基于这些氢键作用可以更有效地制备准轮烷和轮烷。

例如, Stoddart 课题组合成了一系列基于氢键相互作用的准轮烷和轮烷, 他们大都是以二级铵盐为轴、冠醚为大环。在早期研究中, 他们通过穿线封端法, 利用双苯并-24-冠-8 和二级铵盐之间的氢键相互作用合成了热力学稳定的轮烷 **1** (图 1.5)<sup>[4]</sup>。之后, Stoddart 等人又利用吡啶氮原子这种更好的氢键受体, 制备了双吡啶-24-冠-8 和二级铵盐组合的轮烷 **2** (图 1.5)<sup>[5]</sup>。在后续的研究中, 借由氢键作用所形成的超分子结构越发趋于复杂。如先制备含有相同楔型(dendron)取代基的二级铵盐衍生物和双苯并-24-冠-8 衍生物, 再通过滑移法制备树枝状轮烷<sup>[6]</sup>。近来, 他们又利用模板合成的方法和动态共价化学(dynamic covalent chemistry)的思想, 用特定的分子片断和二级铵盐客体制备此类轮烷<sup>[7]</sup>。除此之外, 他们还制备了包含两个双苯并-24-冠-8 主体和双二级铵盐客体的 2:1 复合准轮烷 **3** (图 1.5)<sup>[8]</sup> 和具有三个主客体相互作用中心的双层准轮烷 **4** (图 1.5)<sup>[9]</sup>。他们还在二级铵盐上引入功能基团富勒烯, 利用这样的二级铵盐衍生物与双苯并-24-冠-8 络合制备准轮烷 **5** (图 1.5)<sup>[10]</sup>, 这使得冠醚中儿茶酚的光电性质发生改变。

图 1.5 Stoddart 课题组基于氢键作用制备的准轮烷和轮烷<sup>[4-10]</sup>

Stoddart 课题组所研究的上述基于冠醚和二级铵盐的轮烷和准轮烷基本都是以含 24 个原子的冠醚为主体进行合成的。在相当长一段时间内,人们都认为冠醚要想和线性分子形成互穿结构,其大环必须达到足够的尺寸,即至少应含有 24 个 C、N、O 或 S 原子<sup>[11]</sup>。一些事实似乎也佐证了这一点:早在 30 年前, Schill 等人虽合成了含有 21 个和 23 个原子的冠醚大环为主体的相关轮烷<sup>[12]</sup>,但产率极低;最近, Shimomura 等人也报道了含有 22 或者 23 个原子的双苯并冠醚与二级铵盐之间的结合力极低<sup>[13]</sup>。但是,最近黄飞鹤课题组基于包含 21 个原子的大环苯并-21-冠-7 与二级铵盐强氢键作用,成功制备了如图 1.6 所示的[2]轮烷<sup>[14]</sup>,并通过核磁共振波谱、质谱以及 X-射线单晶衍射等多种手段一致证明了苯并-21-冠-7 与二级铵盐之间的氢键作用甚至比传统冠醚主体双苯并-24-冠-8 更强。另外,黄飞鹤等还发现苯并-21-冠-7 的空腔比双苯并-24-冠-8 的空腔要小,因此容易找到更多基团作为封端基团来制备轮烷结构,像苯环就可用作苯并-21-冠-7 的封端基团。再加上苯并-21-冠-7 比较容易制备,因此,预计 21-冠-7/二级铵盐识别机理将会在互穿结构的制备中得到广泛应用。

图 1.6 基于苯并-21-冠-7 对二级铵盐的识别制备轮烷<sup>[14]</sup>

近年来, Gibson 和黄飞鹤等制备了一系列以基于冠醚的三桥穴醚(cryptand)为主体、百草枯(paraquat)衍生物为客体的准轮烷<sup>[15]</sup> (其中代表性准轮烷见图 1.7)。相对于简单的冠醚主体, 这些三桥穴醚对百草枯客体的络合能力可提高 9000 倍。他们研究后发现, 百草枯两端取代基的不同(**G1**, **G3**, **G4**)不但可以影响到三桥穴醚和百草枯衍生物客体络合的强弱, 而且可以影响到主客体络合物的空间几何构型。如当百草枯客体含有甲基时, 主客体络合明显比不含甲基时强; 同时, 百草枯客体两端含甲基取代基时, 主客体络合物为 T-型的络合物, 而不含甲基时, 主客体络合物为准轮烷(图 1.7)。此外, 研究发现, 当冠醚主体两端的苯环的对位<sup>[16a]</sup> 或者顺式<sup>[16b]</sup> 位置均被羟基取代时, 体系中的水分子可参与形成氢键, 搭建第三桥而形成超分子三桥穴醚, 从而使主客体结合力更强、结构更稳定(图 1.8)。这些研究结果为设计合成具有高络合常数的络合物提供了重要的实验和理论依据, 也展示了这类化合物通过分子组装构筑纳米超分子结构的良好前景。最近, 黄飞鹤课题组合成了一系列基于三桥穴醚/百草枯识别机理的轮烷和索烃<sup>[17]</sup>。

陈传峰等人致力于以三叠烯衍生物为主体、以氢键为驱动力制各种准轮烷<sup>[18~21]</sup>。例如, 他们制备了基于三叠烯的含双苯并-24-冠-8 的圆柱状双冠醚主体和二级铵盐客体形成的准轮烷<sup>[18]</sup>。他们发现主体中双冠醚空腔分别通过氢键作用结合一个二级铵盐客体而形成 1:2 的复合物, 再加上彼此靠近的两客体间的  $\pi-\pi$  相互作用的帮助, 从而形成在溶液和固态中都高度稳定的 [3] 准轮烷。在此基础上, 他们制备了一系列树枝状二级铵盐客体, 均可与该主体形成相应的 [3] 准轮烷。他们还基于三叠烯的双苯并-24-冠-8 三冠醚与两端有两个双键的二级铵盐 **8**(图 1.9) 形成高度稳定的 [4] 准轮烷 **7·8**<sup>[19]</sup>(图 1.9)。然后 **7·8** 在

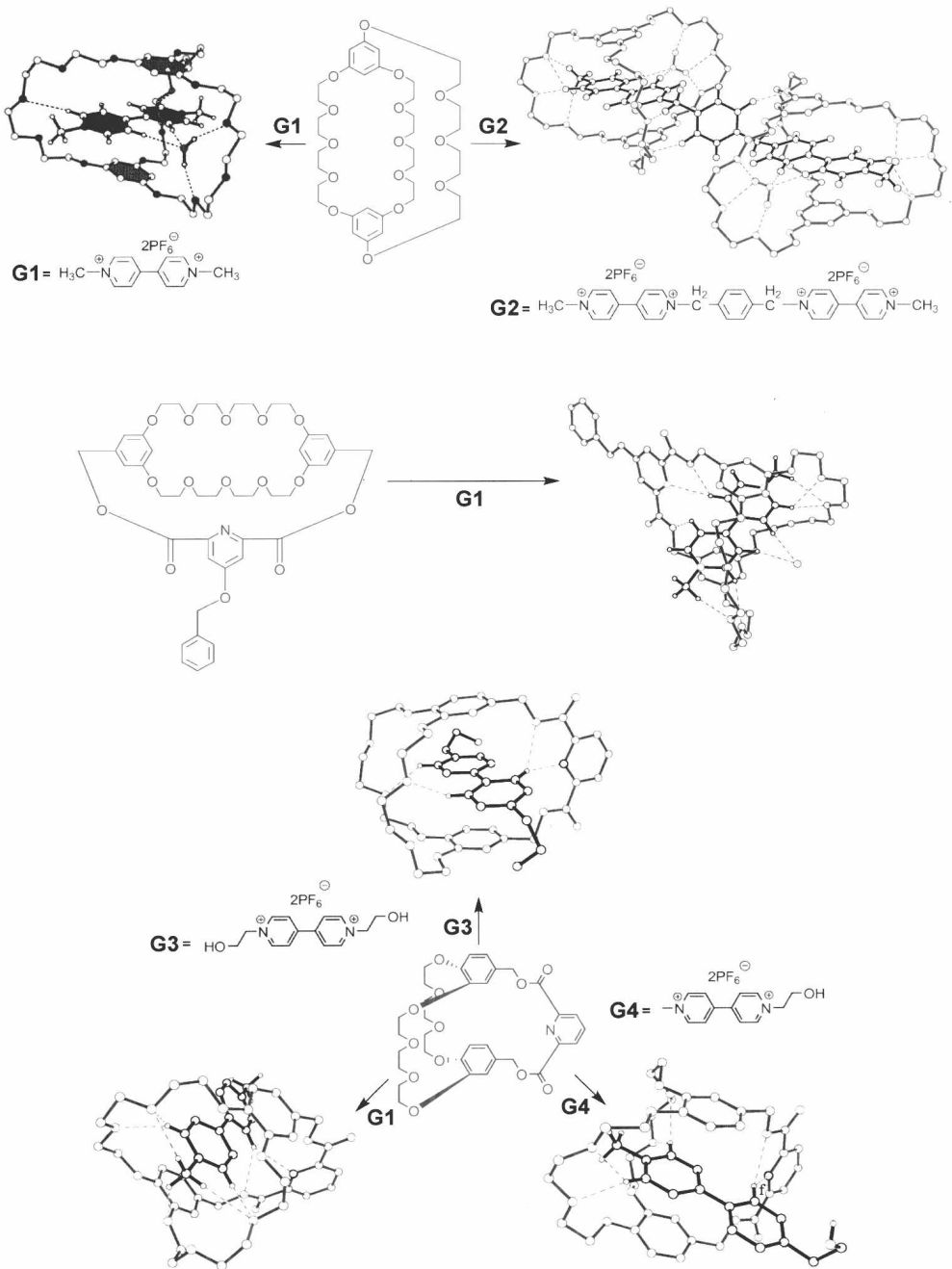


图 1.7 Gibson 和黄飞鹤等人制备的部分三桥穴醚/百草枯主客体络合物<sup>[15]</sup>

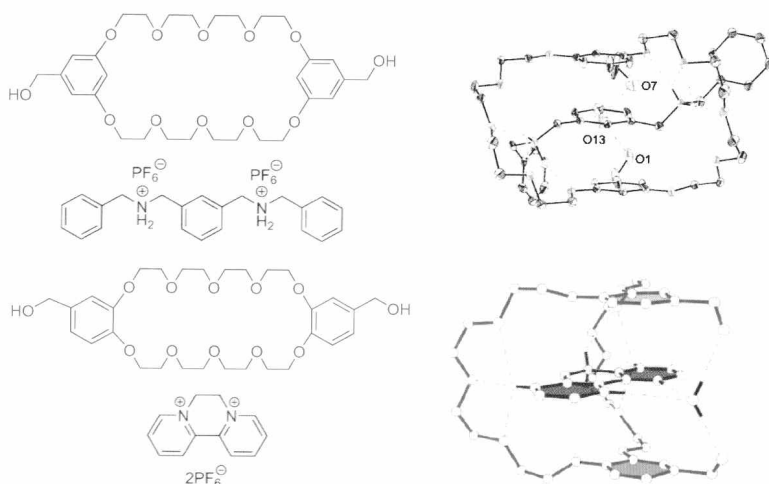


图 1.8 依靠水分子形成第三桥的超分子三桥穴醚<sup>[16]</sup>

Grubbs 催化剂催化下发生烯烃复分解反应而生成含有三个双键的机械互锁结构,并进一步氢化而生成不含双键的机械互锁结构 **9**(图 1.9)。基于三叠烯的这种三维刚性结构,可以把它作为一个有用的构筑基元进一步合成更多的具有特殊结构和性质的有序超分子体系。

Leigh 等人制备了很多基于酰胺键的羰基和氨基分子间氢键作用的轮烷。其中,光活性的分子梭轮烷由于在构筑器件方面的潜在应用价值引起了人们的广泛关注<sup>[22,23]</sup>。2001 年,Leigh 等人<sup>[22]</sup>制备了室温下非极性溶剂中可发生光致构象变化的轮烷。在光的刺激下,大量电子转移到临近蒽环封端基团的羰基上,使其能够与大环形成更强氢键,从而形成第二种轮烷构象(图 1.10)。重要的是,这种变化在纳秒内瞬间发生。他们还研究了含苕基酰胺的大环与富马酰胺-琥珀酰胺的光致-热致分子梭<sup>[23]</sup>(图 1.11)。光照可使琥珀酰胺基团上的羰基和亚胺通过氢键成环,迫使结合位点转移到富马酰胺位置;相反,加热可使琥珀酰胺恢复常态,令大环返回原来位置。此外,他们还研究了电化学驱动分子梭<sup>[24,25]</sup>。比如,如图 1.12 所示,最近他们在溶液和膜中研究了含苕基酰胺的大环分子与琥珀酰胺-萘二酰胺线状分子形成的基于氢键的毫秒级轮烷分子梭<sup>[25]</sup>,在溶液中实现了电化学因素影响下的萘二酰胺三种氧化态之间的可逆变化,由此引起大环与萘二酰胺的结合力相差达 6 个数量级,这使得大环在两站点间的分布情况产生巨大变化。如果用吡啶环替代大环分子中的苯环,则可实现轮烷的大环与基底的组装而制备分子梭单层膜。实验表明,这种单层膜很好地保留了溶液中的性质,并具有良好的稳定性。

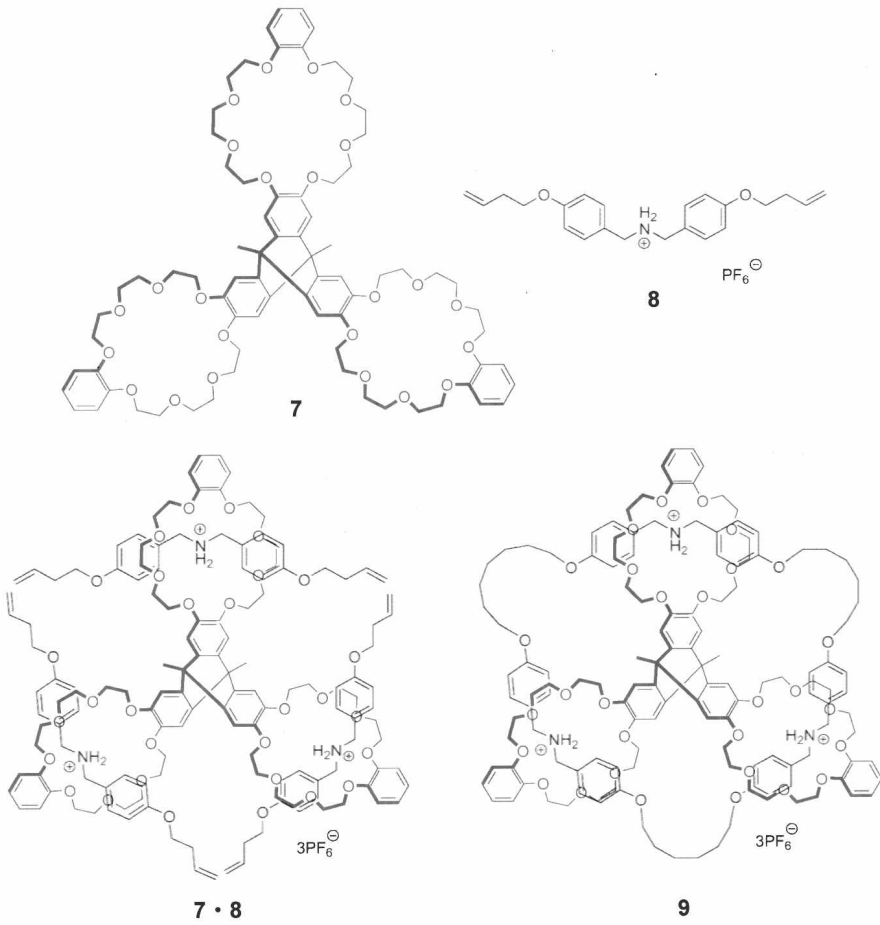


图 1.9 三重烯烃复分解高效合成机械互锁结构<sup>[19]</sup>

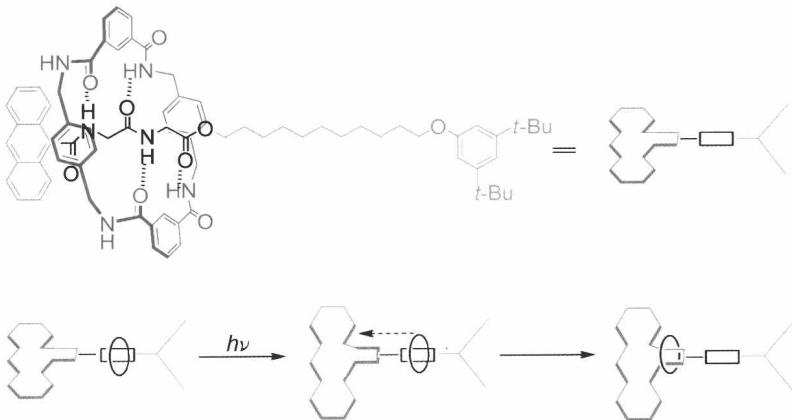
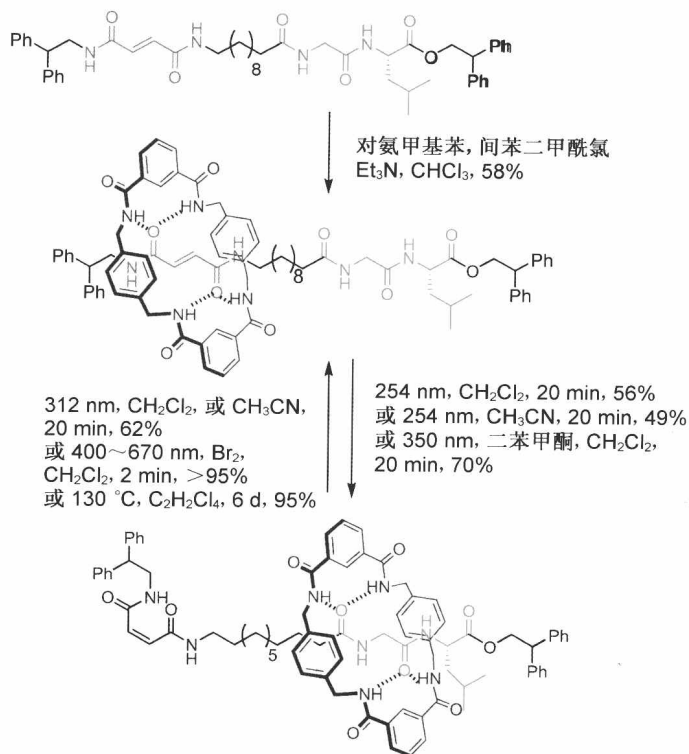


图 1.10 光活性分子梭轮烷的光致构象变化<sup>[22]</sup>



图 1.11 光致-热致分子梭<sup>[23]</sup>

朱道本等人<sup>[26]</sup>则通过模板的诱导夹套法制备了一种由包含苯胺和醚链的大环、包含酰胺和—NH<sub>2</sub><sup>+</sup>—两个结合位点的线性轴,以及荧光基团蒽环作为靠近—NH<sub>2</sub><sup>+</sup>—一端的封端基团所组成的[2]轮烷分子机器(图 1.13)。他们利用加入酸碱化合物及金属离子来调节环与轴的结合位点及结合方式,从而影响苯胺与蒽环之间以及胺与蒽环之间的电子转移,最终实现多级荧光开关。在中性的溶液中,大环依靠醚链与—NH<sub>2</sub><sup>+</sup>—之间氢键结合在线性轴的一NH<sub>2</sub><sup>+</sup>—位置,紫外光照下大环上的苯胺与旁边轴上的蒽环发生电子转移,使蒽环不发荧光。当加碱去质子化后,结合位点移至较远的酰胺位置,蒽环发弱荧光。加入 Li<sup>+</sup>后,醚链转而与 Li<sup>+</sup>络合,大环发生转动,使苯胺更远离蒽环,电子转移发生禁阻,令蒽环发强荧光。加入 Zn<sup>2+</sup>使结合位点回到胺位置,并使大环的苯胺和轴上的 NH 都参与了和 Zn<sup>2+</sup>的络合,电子转移变为完全禁阻,从而令蒽环发出最强的荧光。实验证明,上述三个过程均是可逆的,因此可以通过这种酸碱及金属阳离子调节的方法人为控制轮烷分子机器发出不同强弱的荧光。这无疑提供了一种可控的、结合不同因素来实现的多稳态分子机器模型。