

电化学控制主客体相互作用研究进展*

刘静 李远刚 房喻**

陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062

摘要 电化学控制主客体相互作用研究备受人们关注, 近年来得到了迅速发展. 文中按主体分子类别, 从环糊精、杯芳烃、葫芦脲和环番等4个方面对电化学控制主客体相互作用研究进行了评述, 展望了电化学控制主客体相互作用研究的发展趋势和潜在应用.

关键词 主客体相互作用 电化学 环糊精 杯芳烃 葫芦脲 环番

分子识别是许多生命过程和生命现象发生的基础, 是超分子科学研究的重要内容. 利用外界刺激人为控制分子识别过程是理解分子识别机制, 开拓分子识别应用的基础. 在过去20年里, 分子识别的人工控制研究受到了人们的广泛关注^[1-6]. 分子识别的人工控制研究为新型智能材料、新型传感器以及分子机器的设计提供了新思路.

理论上, 任何物理的、化学的、生物的条件改变都可能用于对分子识别过程的控制, 其中, 以光照、pH、温度和电化学控制研究得最多. 与其他方法相比较, 电化学方法具有原理清楚, 对体系无污染等优点, 因此成为近年来可控分子识别过程研究的热点^[1-10].

在电化学可控分子识别研究中, 涉及的分子识别过程主要是主客体相互作用. 电化学对主客体相互作用的控制主要是基于主体或客体的氧化态变化会强烈影响主客体之间的相互作用力, 进而影响主客体包结物的稳定性^[1, 7, 9]. 这一过程如图1所示.



图1 氧化还原控制的分子识别过程示意图

本文拟从环糊精、杯芳烃、葫芦脲以及环番等4个方面对近年来电化学控制主客体相互作用研究进行评述, 以期对国内的相关研究有所帮助.

1 环糊精(cyclodextrin, CD)主体

环糊精是由若干个吡喃葡萄糖单元通过1,4-糖苷键连接而成的环状低聚糖化合物. 因分子中所包含吡喃葡萄糖单元个数的不同, 可将其分为 α -CD, β -CD和 γ -CD, 3种CD分子中所包含吡喃葡萄糖单元个数分别为6, 7和8. CD分子呈桶状, 外部亲水, 内腔疏水. 在水溶液中, CD分子可以选择性地结合多种有机、无机以及生物分子形成主客体包结物^[11-13]. 其中芳香化合物及其衍生物、金刚烷及其衍生物、二茂金属类化合物等都是常见的客体. 尽管CD不是电活性的, 但可以和一些尺寸匹配的氧化还原活性物种形成主客体包结物. 例如, β -CD可以和二茂铁(Ferrocene, Fc)及其衍生物形成稳定的1:1型包结物. 早在20年前, Osa小组^[14]和Takahashi小组^[15]就分别报道了还原态Fc甲酸(FCA⁻)可以和 β -CD有效结合, 结合常数达2200 L/mol(20°C), 而氧化态Fc甲酸(FCA)与 β -CD基本不形成主客体包结物. 后来, Breslow小组^[16]和Kaifer小组^[17-19]对更多的Fc衍生物与 β -CD之间的相互作用进行了深入、系统的研究, 得

2004-10-09 收稿, 2004-12-15 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 20373039)和教育部重点资助课题(批准号: 03148)资助项目

** 通讯作者: E-mail: yfang@snnu.edu.cn

到了类似的结果. 例如: 单电子氧化反应使 Fe 与 β -CD 包结物稳定性大大降低. 此外, 他们还发现, 只有游离态的 Fe 可以被电化学方法氧化, 处于 β -CD 内腔的 Fe 不会被直接氧化. 这个结果表明在包结物中, 电子转移过程可能是热力学或动力学禁阻的. Kaifer 及其合作者^[20]通过分子设计, 以末端带有 Fe 基的树枝状化合物作为多客体与 β -CD 作用, 组装成具有复杂结构的高分子量、可溶性超分子包结物. 实现了对这种超分子结构形成与破坏的电化学控制. 如图 2 所示.

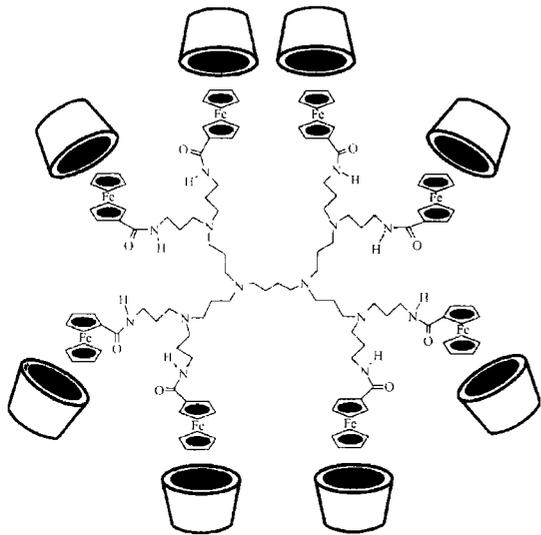


图 2 树枝状化合物和 CD 形成的超分子结构

Kaifer 等^[21]还合成了两种新的 Fe 衍生物: 7-Fe 基-2,4,6-庚三烯酮和 7-Fe 基-2,4,6-庚三烯醇, 并以电化学方法研究了它们与 β -CD 和 α -CD 的相互作用. 发现 β -CD 优先和 Fe 基络合, 而 α -CD 则优先与不饱和链发生包结作用. Osella 等^[22]用电化学方法系统研究了在有机-水混合溶剂中 Fe, Fe 阳离子 (Fe^+) 以及 Fe 单、双取代衍生物与多种 β -CD 衍生物之间的相互作用. 结果表明引入磺酸化 β -CD 导致 Fe^+/Fe 的氧化电位负移, 说明 Fe^+ 较之 Fe 更易与磺酸化 β -CD 结合. 这种结合被解释为 Fe^+ 与磺酸化 β -CD 上的磺酸根阴离子之间的静电缔合.

除 Fe 外, 4,4'-双吡啶鎓离子和二茂钴 (Cobaltocenium, Cob^+) 也是备受关注的氧化还原活性客体. Kaifer 小组^[23]早在 1988 年就利用电化学等手段研究了 CD 对 4,4'-双吡啶鎓离子电化学性质

的影响. Kaifer 指出 α -CD 存在时, 双吡啶鎓离子的第一个氧化还原电对表现出可逆的、受扩散控制的伏安行为, 并推测双吡啶鎓离子和 α -CD 包结的结合位是烷基连. 限于手段, 当时能够得到的 CD 与双吡啶鎓离子形成包结物的证据非常有限. 此后, Kaifer 小组^[24,25]又进一步研究了 4,4'-双吡啶鎓离子和 Cob 分别与 β -CD 形成的主客体包结物的性质. 发现氧化态的 4,4'-双吡啶鎓离子和 Cob 均难以和 β -CD 形成稳定包结物, 而还原反应则使它们与 β -CD 间的主客体作用力大大增强. 对于 Cob, 一电子还原反应使其变成中性 Cob, 它和 Fe 一样是 β -CD 的一个很好的客体 (图 3). 他们还发现, 部分还原后的 4,4'-双吡啶鎓离子与 β -CD 的相互作用也很弱. 完全还原的中性双吡啶化合物可以与 β -CD 及甲基化 β -CD 发生强烈的相互作用, 生成稳定的包结物 (图 4). Cuadrado 等^[26]制备了末端分别带有 4, 8, 16 和 32 个 Cob 的树枝状化合物并研究了它们的电化学性质及与 β -CD 的包结情况. 结果表明在水溶液中带正电荷的树枝状化合物不能和 β -CD 形成稳定包结物, 电化学还原反应则显著促进高分子量包结物的形成 (图 5). Cuadrado 等^[27]还合成了两端分别带有 Fe 和 Cob 的混合二茂金属化合物, 并通过 Fe 的一电子氧化反应和 Cob^+ 的一电子还原反应研究了其电化学行为. 由于氧化还原电位的差别, 这种混合二茂金属化合物可以 3 种不同氧化形态存在, 即 Fe^+/Cob^+ , $\text{Fe}-\text{Cob}$ 和 $\text{Fe}-\text{Cob}$. 循环伏安实验研究发现 Fe^+/Cob^+ 不能和 β -CD 发生包结作用, 而 $\text{Fe}-\text{Cob}$ 可通过还原态的 Fe 基和 β -CD 形成 1:1 型包结物, $\text{Fe}-\text{Cob}$ 可与 β -CD 形成 1:2 型包结物. Park 小组^[28]利用硫醇化的 α -CD

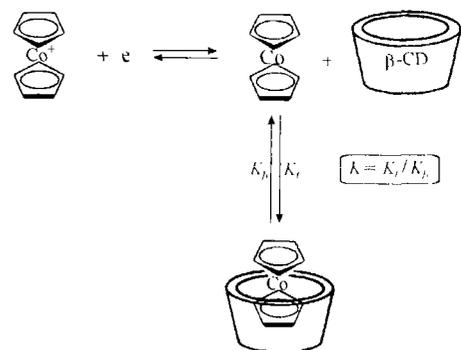


图 3 β -CD 存在下二茂钴的还原反应

在金表面的自组装单层实现了非电活性有机物(如葡萄糖)的电化学检测, 为非电活性化合物的电化学检测提供了新思路. 电极表面单层组装的 α -CD 与电活性分子 Fc 形成的包结物易于解离, 当将以此法修饰的电极置于含葡萄糖的溶液中时, 电活性 Fc 分子可被葡萄糖分子部分取代, 使得 Fc 的氧化电流降低. 实验发现, 此氧化电流降低程度与溶液中葡萄糖的浓度成正比, 这样, 就可以实现非电活性葡萄糖的电化学检测.

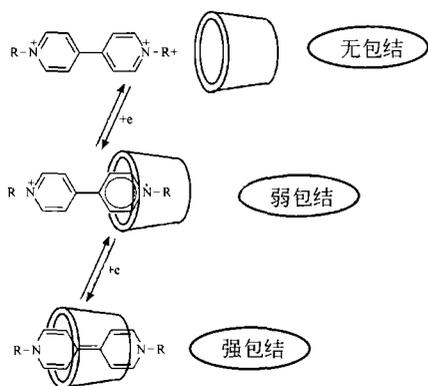


图 4 β -CD—双吡啶鎓离子包结物形成的氧化还原控制

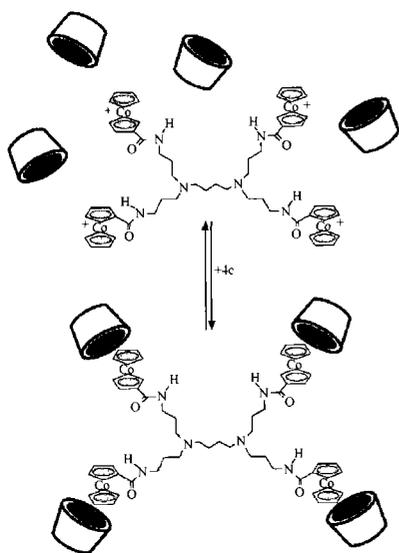


图 5 环糊精—树枝状包结物形成的氧化还原控制

除了以上 3 种电活性客体外, Wu 等^[29]还研究了 β -CD 修饰的聚乙酰苯胺电极上对苯二酚的 β -CD 包结物的电化学性质. 与自由态对苯二酚比较, β -CD 修饰的聚乙酰苯胺电极表面的对苯二酚的峰电

位差(ΔE_p)较小, 峰面积较大. 此变化产生的原因在于对苯二酚与 β -CD 形成了主客体包结物. Jouini 等^[30]利用荧光、电化学等手段研究了在不同 pH 值和不同氧化态下 4-氨基-N, N-双苯胺(ADPA)与 β -CD 之间的主客体相互作用. 结果表明可通过调节 pH 值或改变电位来控制 ADPA 及其氧化态与 β -CD 的相互作用. 这一结果为设计制备结构类似于聚苯胺的包结导电高分子材料提供了新途径.

最近, Matsui 等^[31]将 Fc 的羧酸衍生物通过氢键固定在多肽纳米管上, 并使其和组装在金表面的 β -CD 相互作用, 发现 Fc 纳米管可通过主客体相互作用识别金表面的 β -CD, 且纳米管在金表面的附着和解离可通过电化学来控制.

综上所述, 与 CD 主体形成稳定包结物的客体往往是尺寸与其内腔大小匹配的中性分子, 而同一分子的氧化态往往不被包结. 然而, 与客体 Fc 不同, 在通常情况下, 双吡啶鎓离子和 Cob^+ 与 β -CD 并不形成稳定包结物, 它们需要被强行还原后才可与 β -CD 形成稳定的包结物. 换言之, Fc 与 β -CD 之间的结合可被电化学过程阻断, 而双吡啶鎓离子和二茂钴则被电化学过程活化^[1]. 理解这一点对于设计分子机器和分子器件有很大意义.

2 杯芳烃(calixarene)主体

杯芳烃也是一类重要的主体化合物^[1, 32], 它是由多个苯酚单元通过亚甲基在酚羟基邻位连接而构成的一类环状低聚物^[1], 通常表示为杯[n]芳烃, 其中 n 为苯酚单元的个数. 杯芳烃具有独特的空穴结构, 与环糊精相比, 杯芳烃能识别的客体种类更加广泛, 且更易进行化学修饰. 杯芳烃上沿的苯环对位、下沿的酚羟基以及连接苯酚的亚甲基都可以进行选择性的修饰^[11]. 修饰不仅可以改善杯芳烃的水溶性, 而且可以得到结构更为丰富、选择性更高的主体分子. 和环糊精一样, 杯芳烃分子是非电活性的, 但氧化还原活性客体的电化学参数却因杯芳烃的存在而受到很大影响, 这样, 就可以用电化学方法研究包结过程.

Kaifer 等^[1]比较了 β -CD 和杯芳烃 **1**(图 6)对 Fc 羧酸盐(FcCOO^-)电化学行为的影响, 结果表明 β -CD 的引入使 FcCOO^- 的半波电位($E_{1/2}$)正向移动, 峰电流降低. 此结果说明还原态客体分子

(FeCOO⁻)比相应的氧化态(Fe⁺COO⁻)更易被包结。相反,带负电荷的杯芳烃1使FeCOO⁻的E_{1/2}负移,表明主体分子易和处于氧化态的客体分子(Fe⁺COO⁻)结合。原因被归结为还原态客体分子(FeCOO⁻)与主体分子之间的静电斥力阻碍了它们之间的结合。其次,杯芳烃1的加入对峰电流的影响不如β-CD明显,表明电活性客体(FeCOO⁻)的最初形态没有被主体分子有效包结。此外,Kaifer等^[33, 34]还研究了其他Fe衍生物和甲基双吡啶鎓离子与杯芳烃1之间的主客体作用。

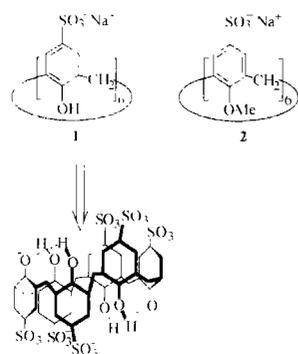


图6 磺酸化的杯[6]芳烃结构示意图

1992年,Atwood及其合作者^[35]首次报道了杯芳烃1的8电荷形式的固态结构。根据Atwood的结晶学数据,在中性溶液中,阴离子1⁸⁻有两个完全一样的结合位(图6),因此可能形成三元主客体包结物(包结两个客体分子)。Kaifer等^[36]以核磁共振技术研究了1⁸⁻与Cob⁺离子的相互作用,结果表明在pH = 7.0的水溶液中,1⁸⁻确实可与两个Cob⁺离子形成1:2型包结物,而且这种三元包结物可因Cob⁺的还原而解离。当β-CD存在时,解离出来的Cob⁺又可与β-CD强烈配位,形成1:1型包结物。显然,利用电化学手段可以控制包结物的主体和包结计量比。Kaifer等^[37]还研究了一种类似于杯芳烃1的杯芳烃2(图6)与Cob⁺之间的包结反应,发现杯芳烃2的包结能力远不如1。循环伏安、核磁共振以及模拟计算研究均表明,与1⁸⁻相比,甲基化杯芳烃2⁸⁻与Fe衍生物难以形成稳定的主客体包结物^[38],原因在于活泼质子的缺失使主体分子构象过于不确定,而且也难以与相关客体实现包结物形成所需要的预组织过程。

Bond等^[39]利用循环伏安法等手段研究了附着在电极表面的富勒烯(C₆₀)和对甲基杯[5]芳烃(L)所形成的包结物(C₆₀·L₂)微晶体的电化学行为。结果表明:C₆₀·L₂的还原反应的可逆性主要取决于电解质阳离子进入C₆₀·L₂晶格这一过程是否可逆。实验还发现C₆₀和杯[5]芳烃的包结作用非常牢固,以至于C₆₀在发生一电子还原反应后仍不会从杯[5]芳烃的空腔中游离出来。Bard等^[40]研究了对叔丁基杯[8]芳烃与C₆₀包结物膜的电化学还原反应,发现C₆₀的包结使其第一个还原波的峰电位相对于纯的C₆₀负移约400 mV。此外,膜中C₆₀的还原还会引起C₆₀从杯芳烃中游离出来。Webster及其合作者^[41]发现在过量杯[5]或杯[3]芳烃存在下,只要时间足够长,C₆₀就可被杯芳烃充分包结,这种包结物的循环伏安行为与纯C₆₀不同,相对于后者,其还原峰负移,与C₆₀相对应的前4个还原峰均分裂为双峰。而且,在循环伏安扫描时间范围内,部分还原态C₆₀仍然稳定存在于主体空腔内。

3 葫芦脲(cucurbituril)主体

葫芦脲是一种由甘脲和甲醛通过酸催化缩合得到的大分子环状化合物,因为其形状与葫芦相似而得名,通常表示为CB[n],其中n为甘脲单元的个数,结构示于图7^[42]。CB具有两端开口的空腔,两端口尺寸相同,空腔直径大于端口直径,内腔疏水,可以包结有机分子。与CD和其他大环化合物相比较,CB具有更加刚性的结构,不能改变自身形状以适合客体分子的尺寸或形状,因此,包结专一性很强,结合常数也很高^[43],在构筑超分子结构方面受到了广泛关注。

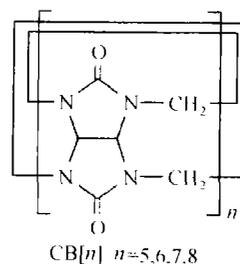


图7 CB的结构示意图

早在1905年CB[6]就被合成出来^[44],但直到

1981年,才见到有关其化学性质和结构的报道^[47].又过了近20年, Kim等^[46]才成功合成了CB[6]的同系物CB[n] ($n = 5, 7, 8$)和它们的衍生物,为以CB[n]为主体的超分子化学研究奠定了基础.与CDs相似, CBs也能包结具有不同尺寸的客体分子.但由于结构和组成,特别是空腔外沿官能团的不同,这两类主体化合物的包结作用差异很大. CBs和CDs包结行为的巨大差别可以通过CB[7]^[47, 48]和 β -CD^[27]与N, N'-双甲基-4, 4'-双吡啶鎓离子(MV²⁺)之间主客体相互作用的差异来说明. 电化学研究表明CB[7]与MV²⁺形成十分稳定的包结物($K_{2+} : \sim 2 \times 10^5 \text{ L/mol}$), 与MV²⁺的

一电子还原态MV^{+·}也能形成比较稳定的包结物($K_+ : \sim 1 \times 10^5 \text{ L/mol}$). 相对于自由态MV²⁺到MV^{+·}, CB[7]存在下的循环伏安图中, 与此还原过程相应的 $E_{1/2}$ 峰负移约20 mV, 而与MV^{+·}进一步还原相对应的第二个 $E_{1/2}$ 则大幅度负移($\sim 110 \text{ mV}$), 表明最终还原产物MV⁰和CB[7]之间的主客体作用已经很弱($K_0 : \sim 2 \times 10^2 \text{ L/mol}$). 显然, CB[7]对MV²⁺, MV^{+·}和MV⁰的包结常数大小顺序为: $K_{2+} > K_+ \gg K_0$. MV²⁺, MV^{+·}和MV⁰与 β -CD的主客体作用刚好相反, 即 $K_{2+} < K_+ \ll K_0$, 对此, CD一节已经提及, 不再赘述.

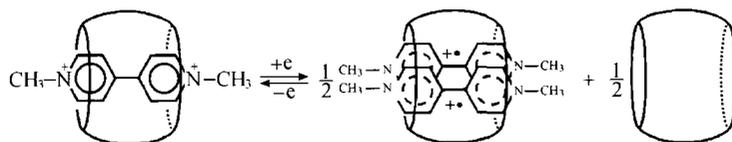


图8 MV²⁺/CB[8]的氧化还原方程式

与CB[7]类似, CB[8]也能和MV²⁺形成1:1型主客体包结物, 其包结常数为 $1.1 \times 10^5 \text{ L/mol}$, MV²⁺/CB[8]包结物的一电子还原反应使得1:1型MV²⁺/CB[8]包结物很快转化为2:1型包结物(MV^{+·})₂/CB[8](图8)^[49], 转化机理尚不清楚. 不过, 这种严格化学计量而且可受电化学控制的主客体包结作用很可能在分子机器、分子器件设计方面获得应用^[42]. Kaifer等^[50]发现氧化态Fc和氧化态Cob均能和CB[7]形成十分稳定的1:1型主客体包结物, 包结常数超过 10^6 L/mol . 还原反应会降低主客体之间的包结力, 但它们的还原态仍能和CB^[7]有效形成包结物. Kaifer认为CB[7]和Fc, Cob⁺所形成包结物的还原机理(图9)与常见的CD包结物所遵循的化学——电化学还原机理(CE, 如图3所示)不同, 在CE机理中, 包结物首先发生化学解离, 解离出来的自由态客体分子被电

化学还原. 而CB包结物的电化学还原反应则是直接发生, 不需要化学解离过程, 这是由于还原态客体仍然可以与CB形成稳定包结物^[50].

4 环番(cyclophane)主体

环番是一类以芳环为基本结构单元的大环化合物^[1]. Diederich小组最早实现了利用氧化还原反应来控制环番与客体间的主客体相互作用^[51]. 他们发

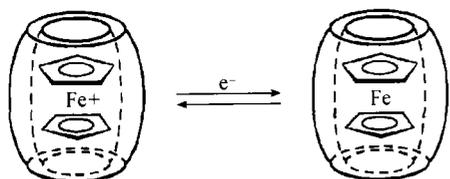


图9 CB[7]/Fc⁺的还原反应机理图

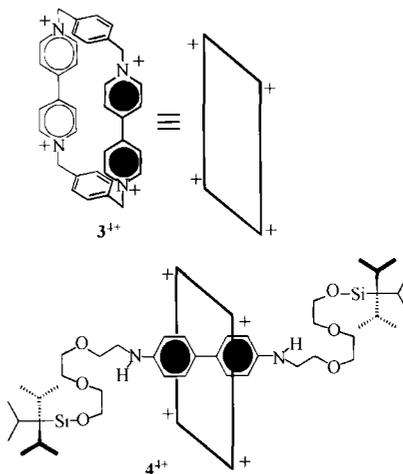


图10 环番3⁴⁺和轮烷4⁴⁺的结构示意图

现只有还原态黄素环番与萘的衍生物可以形成稳定的主客体包结物。环番 3^{1+} (图 10) 具有刚性结构, 包含两个电子受体(一个双吡啶作为一个电子受体), 空腔尺寸与芳环匹配, 因此, 4, 4'-双吡啶化合物可以穿过其空腔^[52]。与 CD 和杯芳烃类主体不同, 环番 3^{1+} 呈电活性, 环番 3^{1+} 中电子受体的部分还原(单电子还原过程)对应一个伏安波, 该伏安波的半波电位对包结反应十分敏感。同样, 与第二个还原过程(双电子还原过程)相应也有一个伏安波, 利用该波的半波电位也可以检测包结物的包结/离解过程^[1]。

Kaifer 和 Stoddart 小组合作^[54]研究了 pH = 7 时邻苯二酚和吡啶与 3^{1+} 的包结反应, 发现邻苯二酚和吡啶都可以与 3^{1+} 形成稳定的包结物。此外, Kaifer 等^[55, 56]还研究了环番 3^{1+} 对联苯衍生物的包结作用, 发现联苯胺及其衍生物都是环番的良好客体。以环番 3^{1+} 与联苯胺的包结物作为模板, 可以方便地合成具有复杂结构的轮烷 4^{1+} ^[54, 57]。

与联苯相比较, 联苯胺是一个更好的电子给体, 将两者都“嵌入”烷烃链中制成一个更大的轮烷即为电化学可控的分子梭。Kaifer 小组^[56]将环番 3^{1+} “串”于包含了联苯胺及联苯的醚链上得到了一种新的轮烷, 他们发现在 -40 °C 的 CD₃CN 中 84% 的环番“珠子”集中在联苯胺处, 16% 集中于联苯处。但当联苯胺发生一电子氧化反应后, 3^{1+}

会从带正电荷的联苯胺处移向联苯基团以形成稳定的包结物。这种轮烷是电化学可控分子的一个极好的例子, 它的行为是一种“开关”模式。此后, Kaifer 等^[57]还用主体 3^{1+} 以及客体联苯胺和联苯的三分子体系作了对照实验, 研究了该体系的开关效应并将其和对应的轮烷单分子体系作了对比, 结果表明这种三分子体系的确可以通过外界刺激来控制, 但环番和两个客体的包结常数不大, 平衡后有相当一部分自由态的主体存在。而在轮烷的单分子体系中, 主客体之间的包结作用要强一些, 因为在轮烷中主体被限制在轮烷的链上, 它被“强迫”与嵌在醚链上的任意一客体发生包结作用^[1, 58]。具有氧化还原活性的四硫代富瓦烯(TTF)有 3 种氧化形态, Stoddart 小组^[6, 58]发现在乙腈中中性的 TTF(0)被环番 3^{1+} 牢固包结($K_a = (1 \pm 0.1) \times 10^3 \text{ L/mol}$), 但其对应的氧化态 TTF^{•+} 和 TTF²⁺ 却不能。相反, TTF²⁺ 能被冠醚 1,5-双萘并 38-冠-10 牢固包结($K_a = (4.1 \pm 0.4) \times 10^3 \text{ L/mol}$), 但对于 TTF(0)和 TTF^{•+}, 情况却不同。因此, 当体系中同时含环番 3^{1+} 和冠醚 1,5-双萘并 38-冠-10 两个主体时, TTF 客体可以以 TTF(0)或 TTF^{•+} 形态交替选择主体(图 11)。Stoddart 及其合作者^[8, 59]还报道了乙腈中 1,1'-双取代 Fc 聚醚衍生物(5)和环番 6^{1+} (3^{1+} 的衍生物)可以形成稳定的包结物($K_a = 3900 \text{ L/mol}$),

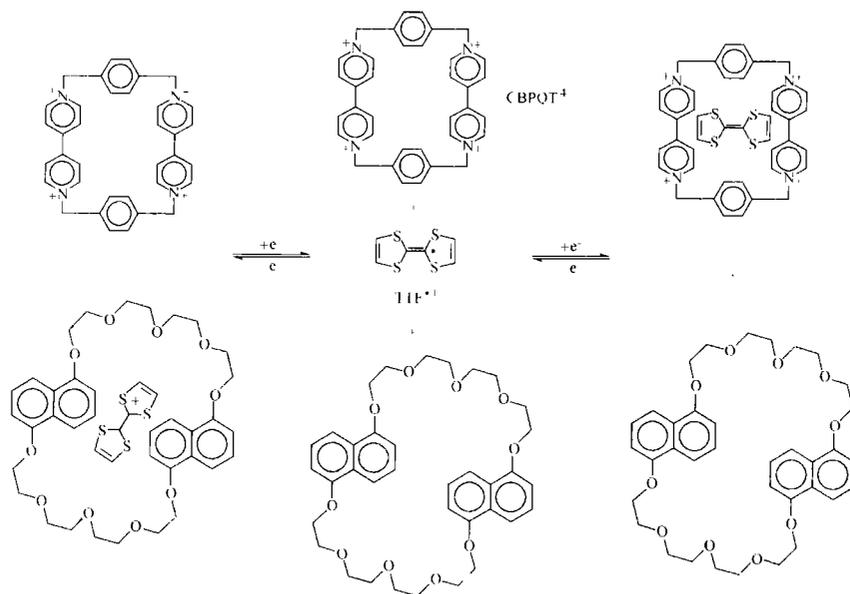


图 11 TTF 被环番 3^{1+} 和冠醚 1,5-双萘并 38-冠-10 交替包结示意图

当 6^{4+} 存在时, 未被包结的 **5** 的可逆氧化电位正向移动, 表明它们的主客体包结物在客体被氧化时发生了离解. 当 **5** 存在时 6^{4+} 的第一个双电子还原电位会负向移动, 同样, 表明包结物的稳定性也因主体的还原而降低. 若被氧化了的客体再被还原或被还原的主体再被氧化则包结物会重新形成. 这种包结/离解过程可逆性在电化学扫描时间内就可以达到平衡.

5 前景和展望

自 1985 年 Osa 等证明 Fc 甲酸可以和 β -CD 有效结合而其氧化态却不能以来, 人们针对分子识别的电化学控制开展了大量工作. 许多已经发现的主客体体系的包结力都不同程度地受氧化还原反应的影响. 未来的工作除了继续开拓新的电化学可控主客体体系外, 研究这类体系的实际应用也将日益受到人们的重视. 例如: 通过控制主客体相互作用可以调节反应速率与催化活性^[60, 61], 利用对界面上主客体相互作用的控制可以设计、制备一系列新颖的传感薄膜材料和器件^[28, 62, 63], 利用对主客体作用的电化学控制可以设计、制备刺激响应型流体材料与凝胶材料^[64]. 这种通过电化学调控分子间相互作用, 设计制备超分子材料, 实现材料或器件的特殊功能化将具有极其广阔的发展前景.

参 考 文 献

- 1 Kaifer A E. Interplay between molecular recognition and redox chemistry. *Acc Chem Res*, 1999, 32(1): 62-71
- 2 Beer P D. Transition metal and organic redox-active macrocycles designed to electrochemically recognize charged and neutral guest species. *Adv Inorg Chem*, 1992, 39: 79-157
- 3 Fabbrizzi L, Poggi A. Sensors and switches from supramolecular chemistry. *Chem Soc Rev*, 1995, 24(3): 197-202
- 4 Shinkai S. Switchable Guest-binding receptor molecules. In: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. New York: Elsevier, 1996, 671-700
- 5 Kaifer A E, Mendoza S. Redox-switchable receptors. In: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. New York: Elsevier, 1996, 701-732
- 6 Boulas P L, Gómez-Kaifer M, Echegoyen L. Electrochemistry of supramolecular systems. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1998, 37(3): 216-247
- 7 Cardona C M, Mendoza S, Kaifer A E. Electrochemistry of encapsulated redox centers. *Chem Soc Rev*, 2000, 29(1): 37-42
- 8 Balzani V, Credi A, Raymo F M, et al. Artificial molecular machines. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2000, 39(19): 3348-3391
- 9 Tucker J H R, Collinson S R. Recent developments in the redox-switched binding of organic compounds. *Chem Soc Rev*, 2002, 31(3): 147-156
- 10 Marcus R A. Electron transfer reactions in chemistry: Theory and experiment (Nobel lecture). *Angew Chem Int Ed Engl*, 1993, 32(8): 1111-1121
- 11 刘育, 尤长城, 张衡益. 超分子化学—合成受体的分子识别与组装. 天津: 南开大学出版社, 2001, 167-306
- 12 王南平, 余晓冬, 陈洪渊. 环糊精超分子化学研究的新进展. *化学研究与应用*, 2001, 13(1): 27-32
- 13 Connors K A. The stability of cyclodextrin complexes in solution. *Chem Rev*, 1997, 97(5): 1325-1358
- 14 Matsue T, Evans D H, Osa T, et al. Electron-transfer reactions associated with host-guest complexation oxidation of ferrocene-carboxylic acid in the presence of β -cyclodextrin. *J Am Chem Soc*, 1985, 107(12): 3411-3417
- 15 Harada A, Takahashi S. Preparation and properties of cyclodextrin-ferrocene inclusion complexes. *J Chem Soc Chem Commun*, 1984, (10): 645-646
- 16 Thiem H J, Brandl M, Breslow R. Molecular modeling calculations on the acylation of β -cyclodextrin by ferrocenylacrylate esters. *J Am Chem Soc*, 1988, 110(26): 8612-8616
- 17 Isnin R, Salam C, Kaifer A E. Bimodal cyclodextrin complexation of ferrocene derivatives containing n-alkyl chains of varying length. *J Org Chem*, 1991, 56(1): 35-41
- 18 Isnin R, Kaifer A E. Novel class of asymmetric zwitterionic rotaxanes based on α -cyclodextrin. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(21): 8188-8190
- 19 Godinez L A, Patel S, Criss C M, et al. Calorimetric studies on the complexation of several ferrocene derivatives by α - and β -cyclodextrin effects of urea on the thermodynamic parameters. *J Phys Chem*, 1995, 99(48): 17449-17455
- 20 Castro R, Cuadrado I, Alonso B, et al. Multisite inclusion complexation of redox active dendrimer guests. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(24): 5760-5761
- 21 Liu J, Castro R, Abboud K A, et al. Novel ferrocenyl polyene derivatives and their binding to unmodified cyclodextrins. *J Org Chem*, 2000, 65(21): 6973-6977
- 22 Osella D, Carretta A, Nervi C, et al. Inclusion complexes of ferrocenes and β -cyclodextrins. critical appraisal of the electrochemical evaluation of formation constants. *Organometallics*, 2000, 19(14): 2791-2797
- 23 Diaz A, Quintela P A, Schuette J M, et al. Complexation of redox-active surfactants by cyclodextrins. *J Phys Chem*, 1988, 92(12): 3537-3542

- 24 Mirzoman A, Kaifer A E. Reactive pseudorotaxanes: Inclusion complexation of reduced viologens by the hosts β -cyclodextrin and heptakis(2, 6-di-O-methyl) β cyclodextrin. *Chem Eur J*, 1997, 3(6): 1052–1058
- 25 Wang Y, Mendoza S, Kaifer A E. Electrochemical reduction of cobaltocenium in the presence of β cyclodextrin. *Inorg Chem*, 1998, 37(2): 317–320
- 26 González B, Casado C M, Alonso B, et al. Synthesis, electrochemistry and cyclodextrin binding of novel cobaltocenium-functionalized dendrimers. *Chem Commun*, 1998, (23): 2569–2570
- 27 Gonzalez B, Cuadrado I, Alonso B, et al. Mixed cobaltocenium ferrocene heterobimetallic complexes and their binding interactions with β -cyclodextrin, a three-state, host-guest system under redox control. *Organometallics*, 2002, 21(17): 3544–3551
- 28 Choi S J, Choi B-G, Park S M. Electrochemical sensor for electrochemically inactive β -D(+) glucose using α -cyclodextrin template molecules. *Anal Chem*, 2002, 74(9): 1998–2002
- 29 Zheng L Z, Wu S G, Lin X Q, et al. Preparation and characterization of a novel β -cyclodextrin modified poly(N-acetylaniline) film. *Macromolecules*, 2002, 35(16): 6174–6177
- 30 Bergamini J F, Belabbas M, Jouini M, et al. Electrochemical and pH control of the complexation/decomplexation of 1-amino-N,N-diphenylamine with β cyclodextrin. *J of Electroanalytical Chemistry*, 2000, 482(2): 156–167
- 31 Chen Y F, Banerjee I A, Yu L T, et al. Attachment of ferrocene nanotubes on β cyclodextrin self-assembled monolayers with molecular recognitions. *Langmuir*, 2004, 20(20): 8409–8413
- 32 Bohmer V. Calixarenes, macrocycles with (almost) unlimited possibilities. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34(7): 713–745
- 33 Zhang L, Macias A, Lu T, et al. Calixarenes as hosts in aqueous media: Inclusion complexation of ferrocene derivatives by a water soluble calix[6]arene. *J Chem Soc Chem Commun*, 1993, (12): 1017–1019
- 34 Bernardo A R, Lu T B, Cordova E, et al. Host-guest complexation at the electrode-solution interface: the inclusion of an amphiphilic viologen guest by an amphiphilic calix[6]arene host. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, (4): 529–530
- 35 Atwood J L, Clark D L, Juneja R K, et al. Double partial cone conformation for $\text{Na}_8\{\text{calix}[6]\text{arenesulfonate}\} \cdot 20.5\text{H}_2\text{O}$ and its parent acid, double partial cone conformation for $\text{Na}_8\{\text{calix}[6]\text{arenesulfonate}\} \cdot 20.5\text{H}_2\text{O}$ and its parent acid. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(19): 7558–7559
- 36 Wang Y, Alvarez J, Kaifer A E. Redox control of host-guest recognition: A case of host selection determined by the oxidation state of the guest. *Chem Commun*, 1998, (14): 1457–1458
- 37 Castro R, Gomez L A, Criss C M, et al. Solid-state and solution complexation of cobalt(III) sepulchrate by a water-soluble calix[6]arene host. *Chem Commun*, 1997, (10): 935–936
- 38 Alvarez J, Wang Y, Gómez-Kaifer M, et al. Importance of intramolecular hydrogen bonding for preorganization and binding of molecular guests by water soluble calix[6]arene hosts. *Chem Commun*, 1998, (14): 1155–1156
- 39 Bond A M, Miao W J, Raston C L, et al. Electrochemical, EPR, and magnetic studies on microcrystals of the $[\text{C}_{60} \cdot (\text{p-benzyl-calix}[5]\text{arene})_2] \cdot 8$ toluene and its one electron reduced encapsulation. *J Phys Chem B*, 2000, 10(34): 8129–8137
- 40 Cliffel D E, Bard A J, Shinkai S. Electrochemistry of tert butyl calix[8]arene C_{60} films using a scanning electrochemical microscope-quartz crystal microbalance. *Anal Chem*, 1998, 70(19): 4146–4151
- 41 Olsen S A, Bond A M, Compton R G, et al. EPR studies associated with the electrochemical reduction of C_{60} and supramolecular complexes of C_{60} in toluene-acetonitrile solvent mixtures. *J Phys Chem A*, 1998, 102(16): 2641–2649
- 42 Lee J W, Samal S, Selvapalan N, et al. Cucurbituril homologues and derivatives: New opportunities in supramolecular chemistry. *Acc Chem Res*, 2003, 36(8): 621–630
- 43 韩宝航, 刘育, 胡芦脉. 分子识别与组装. *有机化学*, 2003, 23(2): 139–149
- 44 Behrend R, Meyer E, Rusche F. Condensation products from glycoluril and formaldehyde. *Liebigs Ann Chem*, 1905, 339: 1–37
- 45 Freeman W A, Mock W L, Shih N-Y. Cucurbituril. *J Am Chem Soc*, 1981, 103(24): 7367–7368
- 46 Kim J, Jung I-S, Kim S-Y, et al. New Cucurbituril homologues: Syntheses, isolation, characterization, and X-ray crystal structures of cucurbit[*n*]uril (*n* = 5, 7, and 8). *J Am Chem Soc*, 2000, 122(3): 540–541
- 47 Kim H-J, Jeon W S, Ko Y H, et al. Supramolecular chemistry and self-assembly special feature: Inclusion of methylviologen in cucurbit[7]uril. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99(8): 5007–5011
- 48 Ong W, Gómez-Kaifer M, Kaifer A E. Cucurbit[7]uril: A very effective host for viologens and their cation radicals. *Org Lett*, 2002, 4(10): 1791–1794
- 49 Jeon W S, Kim H J, Lee C, et al. Control of the stoichiometry in host-guest complexation by redox chemistry of guests: Inclusion of methylviologen in cucurbit[8]uril. *Chem Commun*, 2002, (17): 1828–1829
- 50 Ong W, Kaifer A E. Unusual electrochemical properties of the inclusion complexes of ferrocenium and cobaltocenium with cucurbit[7]uril. *Organometallics*, 2003, 22(21): 4481–4483
- 51 Seward E M, Hopkins R B, Sauerer W, et al. Redox-dependent binding ability of a flavin cyclophane in aqueous solution: Hydrophobic stacking versus cavity-inclusion complexation. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(5): 1783–1790

- 52 Odell B, Reddington M V, Slawin A M Z, et al. Cyclobis(paraquat-p-phenylene), a tetracationic multipurpose receptor. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1988, 27(11): 1547—1550
- 53 Bernardo A R, Stoddart J F, Kaifer A E. Cyclobis(paraquat-p-phenylene) as a synthetic receptor for electron-rich aromatic compounds; Electrochemical and spectroscopic studies of neurotransmitter binding. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(26): 10624—10631
- 54 Córdova E, Bissell R A, Spencer N, et al. Novel rotaxanes based on the inclusion complexation of biphenyl guests by cyclobis(paraquat-p-phenylene). *J Org Chem*, 1993, 58(24): 6550—6552
- 55 Córdova E, Bissell R A, Kaifer A E. Synthesis and electrochemical properties of redox-active [2] rotaxanes based on the inclusion complexation of 1, 4-phenylenediamine and benzidine by cyclobis(paraquat-p-phenylene). *J Org Chem*, 1995, 60(4): 1033—1038
- 56 Bissell R A, Córdova E, Kaifer A E, et al. A chemically and electrochemically switchable molecular shuttle. *Nature*, 1994, 369: 133—137
- 57 Bissell R A, Córdova E, Stoddart J F, et al. Advantages of the rotaxane framework for the construction of switchable molecular devices. In: *Molecular Engineering for Advanced Materials*. Dordrecht: Kluwer, 1995, 29—40
- 58 Ashton P R, Balzani V, Becher J, et al. A Three-pole supramolecular switch. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(16): 3951—3957
- 59 Balzani V, Becher J, Credi A, et al. The electrochemically-driven decomplexation /recomplexation of inclusion adducts of ferrocene derivatives with an electron-accepting receptor. *J Org Chem*, 2000, 65(7): 1947—1956
- 60 Wang K, Stiefel E I. Toward separation and purification of olefins using dithiolene complexes; An electrochemical approach. *Science*, 2001, 291(5501): 106—109
- 61 Allgeier A M, Mirkin C A. Ligand design for electrochemically controlling stoichiometric and catalytic reactivity of transition metals. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1998, 37(7): 894—908
- 62 Wang H, Fang Y, Ding L P, et al. Preparation and nitromethane sensing properties of chitosan thin films containing pyrene and β -cyclodextrin units. *Thin Solid Films*, 2003, 440(1—2): 255—260
- 63 Hossain M A, Mihara H, Ueno A. Novel peptides bearing pyrene and coumarin units with or without β -cyclodextrin in their side chains exhibit intramolecular fluorescence resonance energy transfer. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(37): 11178—11179
- 64 Liu J, Mendoza S, Roman E, et al. Cyclodextrin-modified gold nanospheres, host-guest interactions at work to control colloidal properties. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(17): 4304—4305