

文章编号:1673-0062(2017)03-0092-09

基于环糊精(准)聚轮烷的研究进展

刘慧君, 齐彩霞, 邓珊霞

(南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要:对基于环糊精的(准)轮烷的结构特征及其发展做了概述,详细的介绍了不同结构的(准)聚轮烷合成新方法.同时还简述了近年来国内外基于环糊精的(准)聚轮烷在智能材料、生物医药和组织工程支架等领域的研究进展.总结了环糊精(准)聚轮烷在科学研究中所存在的问题,并进一步探讨了该领域的研究前景.

关键词:环糊精;聚轮烷;准聚轮烷

中图分类号:0631.1;0636.1⁺² **文献标志码:**A

Research Advance of Polypesudorotaxanes Based-Cyclodextrins

LIU Hui-jun, QI Cai-xia, DENG Shan-xia

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China,
Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract:The structural characteristics and preparation of based-cyclodextrins poly-pesudorotaxanes were studied. Their application in the field of drug/gene deliver, molecule device, molecule sensor and scaffold for tissue engineering were reviewed.

key words:Cyclodextrin; rotaxane; polypesudorotaxane

1 环糊精轮烷

环糊精聚轮烷是超分子化学的重要成员之一,由于它的低毒性、尺寸可控性以及结构独特性等激起了广泛研究人员的兴趣并迅速的崛起.轮烷^[1-3]像一串“珍珠链”(图 1),是一类由环状主体分子(珍珠)与穿过其内腔的长链线性客体分子(轴线)所组成的超分子体系,在长链线性分子的两端连接有防

止大环主体分子滑脱的封端剂封端(塞子).准轮烷是一类与轮烷具有相似结构的超分子体系,二者的不同点在于轮烷的长链线性分子两端都存在封端剂封端,而准轮烷长链线性分子两端不存在或只有一端存在封端剂封端.准轮烷超分子体系很不稳定,若线性分子与环状分子之间的作用遭到破坏,环状分子可以在线性分子上自由滑动或脱落下来.但是,改变外部环境、温度、pH 值、分子间的作用力等条件,

收稿日期:2017-06-19

基金项目:国家自然科学基金项目(11375084);湖南省自然科学基金项目(2017JJ4046);湖南省研究生创新项目(CX2017B523)

作者简介:刘慧君(1967-),女,教授,硕士生导师,主要从事杂环超分子化合物设计、合成及应用的研究. E-mail: liuhuijun@usc.edu.cn

其又可以恢复原态.准轮烷的这种可逆特性为分子机器、分子开关、药物载体等设计提供了潜在的应用价值.根据准聚轮烷的不同结构可将其分为七种类型^[4-8]:线型(准)聚轮烷、嵌段共聚物(准)聚轮烷、金属软连接(准)聚轮烷、(准)聚轮烷聚集体、pH 敏感型(准)聚轮烷、侧链型准聚轮烷和星型准聚轮烷.环糊精轮烷与准轮烷在智能材料、生物医药、组织工程支架等方面备受研究人员的青睐^[9-15].近年来,在国内外研究人员不懈的努力之下,基于环糊精的准聚轮烷的制备已成为 21 世纪的新兴热门行业,存在着巨大的潜在应用前景.

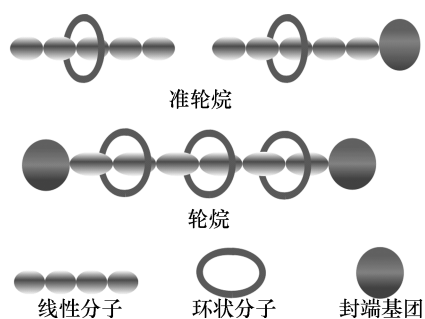


图 1 轮烷与准轮烷的结构示意图

Fig.1 Cartoon representaion of rotaxanes and pseudorotaxanes

2 基于环糊精的(准)聚轮烷研究进展

2.1 线型(准)聚轮烷

线型(准)聚轮烷是聚合物链和环糊精分子

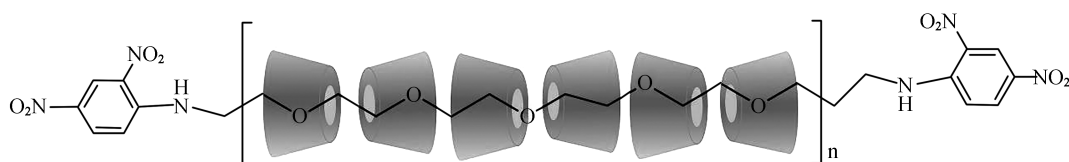


图 2 基于 α -环糊精的聚轮烷示意图

Fig.2 Schematic of base α -CD rotaxanes

2.2 嵌段共聚物(准)聚轮烷

嵌段共聚物^[4]是一类由两种或两种以上的不同化学结构的高分子链段通过共价键的作用连接而成的聚合物.例如,将单体 A 聚合成高分子链,然后与单体 B 高分子链连接形成 AB 型的两嵌段共聚物,若含有多种单体高分子链则可形成多嵌段共聚物,从结构角度划分它们属于线性嵌段共聚物.基于环糊精的嵌段共聚物则是以环糊精大分子为“珠子”,嵌段共聚物为“轴线”组成的

在极性溶剂介质中(如:水等),聚合物链进入环糊精空腔内,从而形成准聚轮烷,然后在聚合物链的两端用大体积“塞子”进行封端就得到了聚轮烷.多种直径适合且疏水的线型聚醚、聚酯、聚硅醚等都可作为轴线分子.

1994 年 Harada 等人首次将 PEG(聚乙二醇)与 α -CD 反应制备得到高产率的环糊精聚轮烷(图 2),并由 X 射线粉末衍射法证明了此物质的结构为“隧道”型,随后,他们又用 β -CD 与 PPG(聚丙二醇)形成包合物.由此之后基环糊精的准聚轮烷研究引起了研究人员的浓厚兴趣并飞速繁荣起来,并制备了一系列线型(准)聚轮烷.近来, Li 等^[13]制备出一种新型准聚轮烷,他们用 α -CD、 β -CD、 γ -CD 与聚对二氧环己酮(PPDO) DMF 形成了一些列的准聚轮烷,在最佳的条件下产物收率较高.该准聚轮烷不仅具有独特的水解性,而且还在生物材料方面用途较广.随着研究得深入,许多研究人员使用改性的环糊精来制备(准)聚轮烷.Higashi 等^[16]用“一锅煮”合成聚轮烷.他们首先将 α -CD 和 β -CD 的 2,6 位上的羟基甲基化形成醚,得到 2,6-2-甲醚- α -CD 和 2,6-2-甲醚- β -CD,然后用改性的 CD 与 PEG 聚合链、PPG 聚合链分别在 $>50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $>35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下得到准聚轮烷,再加入大体积的 2,4,6-三硝基苯磺酸钠二水做封端剂,从而得到聚轮烷.该准聚轮烷可用于凝血素抑制剂、基因载体等生物医药方面.

超分子体系.

Li 等^[17]通过开展大量研究工作.制备出两亲性的 PEG-PCL(聚乙二醇—聚集体内酯)二嵌段共聚物与 α -CD 进行组装,该物质在药物释放和超分子水凝胶方面效果非常明显.Li 等^[18-20]率先研制出一种 PPO-PEO-PPO(聚环氧丙烷-聚环氧乙烷—聚环氧丙烷)(图 3)、PEO-PPO-PEO(聚环氧乙烷—聚环氧丙烷-聚氧化乙烯)和 PEO-PHB-PEO(聚氧化乙烯—聚羟基丁酸酯—聚氧化乙

烯)等三嵌段共聚物与 α -CD形成稳定的包合物.研究发现 α -CD是经由PPO链段滑至中间PEO链段进行包合形成产量比较高的准聚轮烷,但此类准聚轮烷在水中不稳定易溶解,因此,具有可逆的特性.由于这种可逆的特性,这类准聚轮烷可用于药物-基因释放载体和组织工程支架材料等领域.周^[21]等首次通过机械化学法制备 α -CD、 β -CD与PPG-b-PEG-b-PPG(聚丙二醇-聚乙二醇-聚丙二醇)三嵌段共聚物的准聚轮烷.研究表明在制

备的过程中, α -CD、 β -CD分子通过疏水作用和链段包合、利用分子间氢键和主客体之间的疏水作用沿分子链段间滑动直逐渐趋于稳定,形成的多聚准聚轮烷呈“隧道”结构.近年来,Horský^[22]等用 α -CD和PPG-PEG-PPG三嵌段共聚物包合, α -CD从PPG链段缓慢滑至中间的PEG链段,这种滑动甚至可以穿过20个PPG单体,为可逆的络合过程,形成的固体三嵌段共聚物准聚轮烷产率高达80%,在生物医药方面存在潜在价值.

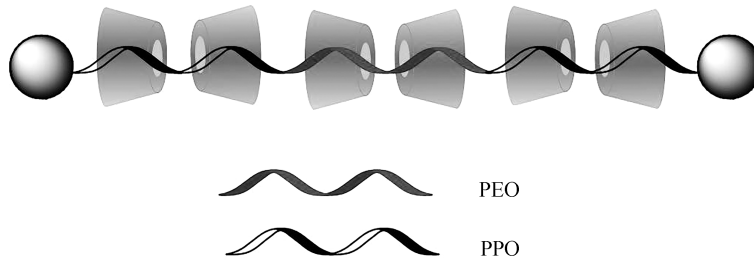


图3 三嵌段式准聚轮烷结构示意图

Fig.3 Schematic representation of the formation of three block polypseudorotaxanes

2.3 金属软连接(准)聚轮烷

金属软连接(准)聚轮烷是在自发形成金属-配体键的络合作用的驱动下自组装成具有纳米结构的超分子配位络合物,被称做“可拆卸的分子链条”,这种准聚轮烷柔性大、可塑性强、在溶液中就可合成,为制备新型纳米级别的准聚轮烷开拓了新思路.

Liu^[23]等首次合成以 Cu^{2+} 为中心原子桥连的2,2'-双吡啶-4,4'-双羧基-桥连-双(6-O- β -CD),然后分别将PDXL(聚二氧戊环)和PPG(聚丙二醇)穿入到 β -CD空腔内,形成金属软连接的准聚轮烷.随后,他们以Ni为桥连剂合成了金属软连接的准双聚轮烷,通过穿线过程的热力学研究可

知,准双聚轮烷的生成是由熵效应提供的,该研究为通过金属软连接的双 β -CD进行包合从而制备复杂且高度规整的分子组装体提供了新方法.Liu^[24]等分别用 α -、 β -和 γ -CD与4,4'-联吡啶在水溶液中进行反应,制备出一系列基于环糊精的包合物,并通过镍离子和铜离子与包合物中吡啶氮原子间的络合作用组装形成金属软连接准聚轮烷(图4).研究发现,这类准聚轮烷的形态结构取决于CD空腔的尺寸.在低浓度溶液中以线性阵列结构存在,在高浓度溶液中以棒状纤维结构存在.这种通过利用环糊精与金属阳离子配位形成的纳米级别的准聚轮烷可用作分子存储器的设计和构筑、分子机器的新型功能材料等.

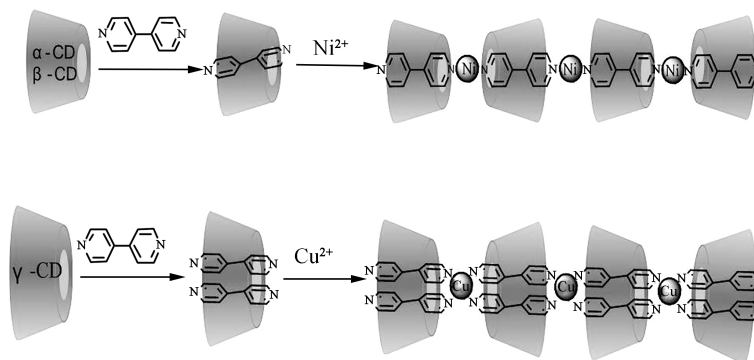


图4 具有金属配位中心的准聚轮烷结构示意图

Fig.4 Schematic representation of the formation of polypseudorotaxanes possessing metal centers

2.4 (准)聚轮烷聚集体

聚合法合成环糊精(准)聚轮烷,第一步用环糊精去包合需要聚合的单体形成轴向的环糊精包合物;第二步通过缩聚作用得到准聚轮烷的中间体;第三步中间体用大体积的封端剂进行封端得到环糊精聚轮烷.此法将第二步和第三步通过“一锅法”合成,因此不需要分离不稳定的中间体.聚合法目前被广泛的应用于电致发光器件、绝缘分子导线等领域.加成缩聚是常见的聚合法之一,亦是合成(准)聚轮烷的重要方法.

Nepal 等^[25]用 β -CD 与对苯二胺和对苯二甲醛单体形成包合物,在加入超过 3 倍单体摩尔质量的 β -CD 的条件下,用 DMF 作溶剂进行缩聚反应,最后用 C_{60} 做封端剂进行封端得到聚轮烷(图 5).随后, Liu 等^[26]用 β -CD 与邻联二甲苯胺和对

二甲苯单体形成包合物,在有机相中及 β -CD 存在的条件下进行缩聚反应,然后用 2,4-二硝基氟苯封端,但 2,4-二硝基氟苯体积较小,不能够阻止 β -CD 从聚合链上滑脱下来,因此形成的聚合体为准(假)聚轮烷.由于这种聚轮烷具有导电的性能且包合物外侧的环糊精绝缘,所以其可用作纳米导线. Yang 等^[27]用 β -CD 与 4,4'-二氨基二苯醚单体形成包合物以及四酸酐为单体,在 DMAc 溶剂中通过缩合反应制得 β -CD 聚酰亚胺准聚轮烷,该聚轮烷具有良好的溶解性、优秀的电性能和耐高温的机械性能等. Mircea 等^[28]先用苯胺和 β -CD 形成包合物,然后在中性的水溶液中进行聚合得到易溶于有机溶剂的准聚轮烷,这种准聚轮烷的聚苯胺由 0~14 个苯胺单体构成,主要用于制作分子导线等.

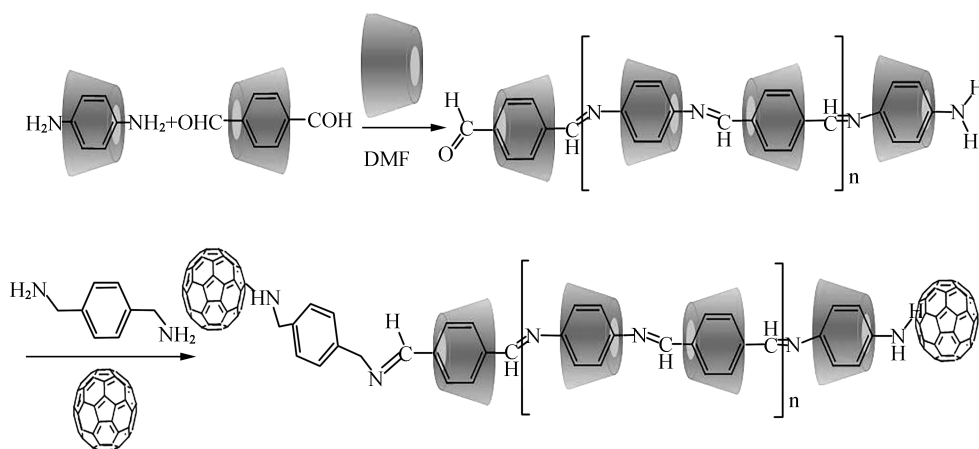


图 5 聚合型聚轮烷结构示意图

Fig.5 Schematic representation of the formation of polymerization type polyrotaxane

2.5 pH 敏感(准)聚轮烷

pH 敏感性在刺激响应包合物体系中研究得最为广泛.对 pH 响应的环糊精包合物体系通常可分为两大类型:第一类是环糊精和客体分子的包合物不易受外界 pH 干扰,但主体或客体连接的聚合物本身具有 pH 敏感性,而使得环糊精包合物体系具有 pH 敏感性.第二类是环糊精和客体分子包合常数随 pH 不同而改变,包合物体系在包合-解离间转变.这些准聚轮烷在电子、分子开关,分子机器,生物医药等领域存在潜在的应用价值.

Yui 等率先研究出了许多基于环糊精的 pH 敏感(准)聚轮烷.其用不同分子量的线性聚乙烯亚胺(PEI)与 α -CD 和 γ -CD 通过主-客体作用,形成了一系列具有 pH 敏感性的准聚轮烷. Yui 等^[29]发现 α -CD 和 PEI-PEG-PEI 三嵌段共聚物

所形成的聚轮烷受 pH 影响(图 6), α -CD 可在嵌段链上选择性运动.当 pH = 11 时, α -CD 和 PEI-PEG-PEI 的所有链段进行包合.当 pH < 8 时, α -CD 只与 PEG 链段进行包合,而 PEI 上的 α -CD 会脱去,造成这种现象的原因是:当 pH = 4 时, PEI 会离子化使得 α -CD 太拥挤并相互排斥被挤出 PEI 链段.基于 PEI 轮烷对 pH 的敏感性, Kim 等^[30]用多孔的可吸附药物分子的硅土作载体,在硅土表面连接 PEI 分子链作修饰,当 pH = 11 时, CD 和硅土表面连接的 PEI 通过主-客体相互作用生成准聚轮烷,从而阻止了客体分子从空隙中脱离,形成药物载体.当 pH = 5.5 时, CD 从 PEI 分子链上可逆地脱离,使得客体分子从硅土空隙中逃离出来,药物被释放.该准聚轮烷可用于分子开关,生物医药等领域. Yui 等^[31]用 α -CD 和荧光素 FL 标记的

α -CD 与端氨基三嵌段共聚物 NH_2 -PEI-PEG-PEI- NH_2 形成准聚轮烷,并用苾为封端剂.通过改变 PH 来改变 α -CD 在 NH_2 -PEI-PEG-PEI- NH_2 链上

的位置,当 $\text{pH}=4$ 时, α -CD 会从 PEI 链段上滑向 PEG 链段上.当 $\text{pH}=9$ 时,用荧光素 FL 标记的 α -CD 会滑向 PEI 链段上.

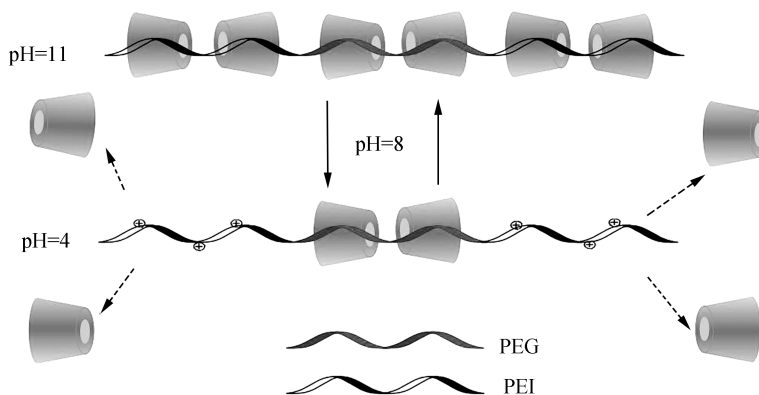


图 6 不同 pH 下所形成的准聚轮烷结构示意图

Fig.6 Schematic illustration for the polypseudorotaxane formation via pH variation

2.6 侧链型(准)聚轮烷

侧链型准聚轮烷是在分子链上连接侧链作为轴分子,将环糊精分子通过包合作用穿入到侧链轴分子中,然后用封端剂进行封端.该种聚轮烷在新型功能化超分子机器方面有潜在的价值,激起了科学家们浓厚的研究兴趣.

Ritter 等^[32]首次合成以聚丙烯酸为主链的侧链型聚轮烷.他们用预先制备的单封端准轮烷为中间,然后通过活性侧链基团与氨基反应制得新型的侧链聚轮烷,Ritter 利用类似的方法合成了一系列的大分子物质.Ogoshi 等^[33]用 α -CD 和葫芦脲与侧链含有癸基和百草枯基团的共聚物通过自组装作用得到侧链

型杂化准聚轮烷.这种新型的杂化准聚轮烷在设计和构筑纳米分子器件方面有好的应用价值.Harada 等^[34]用 α -CD 和 β -CD 分别与亚庚基和偶氮苯基团通过主-客体作用合成了侧链含有亚庚基和偶氮苯的侧链型杂化准聚轮烷(图 7).该侧链型杂化准聚轮烷具有良好的水溶性,他们首先用 α -CD 和聚合物侧链的亚庚基和反式偶氮苯基团通过自组装形成侧链型准聚轮烷,然后用紫外光照射,反式偶氮苯异构化为顺式偶氮苯,因此, α -CD 被限制在聚合物的侧链上,得到侧链型聚轮烷;最后于聚轮烷体系内加入 β -CD,使之与侧链末端的顺式偶氮苯基团包合得到侧链型杂化准聚轮烷.

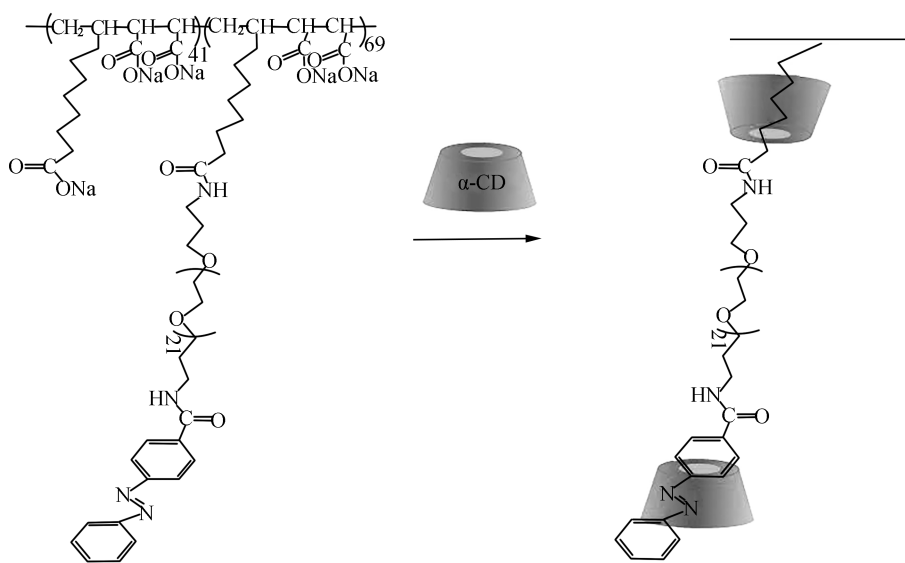


图 7 侧链型聚轮烷结构示意图

Fig.7 Schematic illustration for the side chain type polyrotaxane

2.7 星型(准)聚轮烷

星型聚合物是一类由一个支点或核引出几个或多个聚合物链的多支化聚合物.这种构型的聚合物分为两大类:第一大类为星型聚合物;第二大类为树状大分子.星型准聚轮烷是一类将环糊精穿在星型聚合物上得到的超分子聚合物.星型聚合物有特殊的物理化学性质(如端基数量多,流体力学体积小、玻璃化转变温度低、结晶度低、邻近聚合物链有良好的协同作用等),因此,在智能材料、超分子组装与自组装、生物医药等方面有广泛的应用.

Wei等^[35]制备了四臂星型准聚轮烷,他们用 α -CD和以苯乙醇取代的卟啉为核心,在辛酸锌存在的条件下,端羟基作起始段,己内酯开环聚合为

聚酯得到四条臂的星型聚合物构成星型准聚轮烷.该聚轮烷具有强荧光信号的优点,在生物探针、分子显像、多肽药物载体、药物释放等方面有潜在的应用价值.Qiao等^[36]合成了三臂星型准聚轮烷,他们用 α -CD与三臂星型的聚(ϵ -己内酯)之间的主-客体作用合成了三臂星型准聚轮烷(图8).这种星型准聚轮烷体系中的准聚轮烷侧链间的空间位阻较大,在透射电子显微镜下呈圆柱形.Kaifer等^[37]用纳米金作中心构筑星型聚轮烷, α -CD和一端基为二茂铁的直链烷烃形成假轮烷,另一端基的硫醇在纳米金表面缩合形成纳米金星型聚轮烷.由于纳米金在生物医药、材料化学、药物转移、光电作用方面有潜在的应用价值,因此,纳米金星型聚轮烷在此方面应用广泛.

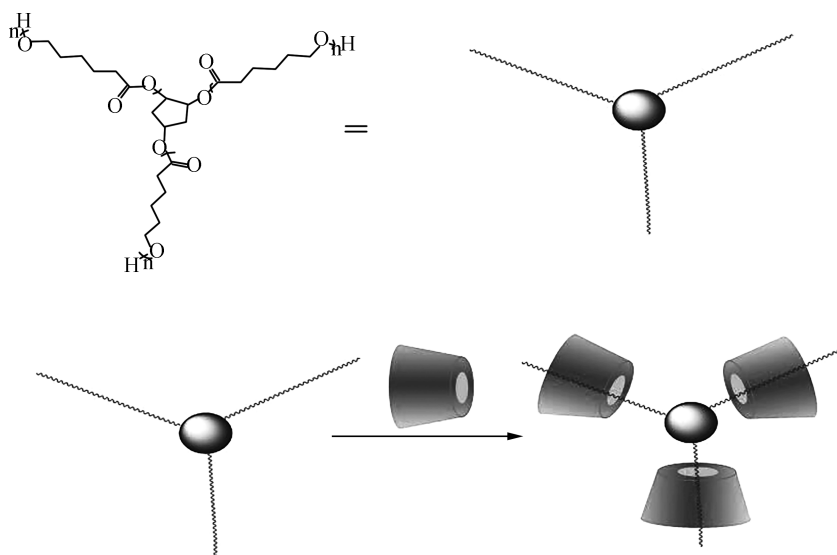


图8 三臂星形准聚轮烷结构示意图

Fig.8 Schematic representation of star-shaped 3-arm polypseudorotaxane

3 环糊精(准)聚轮烷应用

环糊精(准)聚轮烷因其独特的性能,主要应用于材料科学、生物医药、组织工程支架、分子识别和分子机器等领域.

3.1 新型材料

环糊精可以沿着高分子链自由滑动,因此具有滑轮作用,称为滑轮效应,其具有较好的适配性,对溶剂的吸收也显著增强,可用作新的修饰胶体材料,Ito等^[38]用PEG为骨架,加入少量CD分子并用二硝基苯作封端剂形成聚轮烷,然后用三氯三嗪作交联剂将高分子间的环糊精有效交联起来,得到有别于普通材料的新型超分子胶体材料.

Guo^[39]等利用环糊精分子可在高分子链上自由滑动和旋转的特性,制备聚轮烷在环境响应性材料、智能性材料、液晶材料等领域存在潜在应用价值.Oku^[40],Wang^[41]在滑移材料的合成方法做出杰出贡献并详细研究了该材料的力学性质.

3.2 生物医药材料

环糊精具有良好的生物相容性,且环糊精(准)聚轮烷有许多功能化靶点,不仅可以将药物包含在内腔,而且可以接枝到具有靶向作用的物质表面,从而实现靶向给药和控制药物释放,Zhang^[42]、Terauchi^[43]等通过一系列实验制备了准聚轮烷,其可用于人体生物传感器、药物控制释放载体、组织工程支架等智能材料.Hirotsu等^[44]

用共价聚乙二醇化的胰岛素与环糊精形成多聚异戊烷,实现了可持续控制的胰岛素释放系统.

3.3 分子识别

环糊精分子的特殊包合作用以及对聚轮烷的修饰,可以实现不同分子间的识别或生物分子间的识别,Yui等^[45]研究发现聚轮烷具有包合和分子识别的特性,且包合和分子识别性能得到了显著提高.Zhang^[46]等以环糊精准聚轮烷为“假载体”,通过交联聚合作用从而被固定在聚合物网络中,由于功能单体分子与目标分子空间匹配良好,因此可对模板蛋白专一性识别.

3.4 构筑分子机器

环糊精和共轭高分子通过分子间作用形成聚轮烷,由于高分子外侧的环糊精绝缘,因此可用来制备拥有分子绝缘层的共轭高分子导线,用于构筑分子机器,如Anderson等^[47]通过Suzuki偶合反应在水溶液中合成了共轭聚合物,该共轭聚合物可作为绝缘分子线.Wu^[48]等在掺杂 α -CD和 β -CD的条件下,先将吡咯单体进行氧化聚合,然后制备聚吡咯环糊精准聚轮烷,其导电率、氧化还原的可逆性均有所降低,这类材料在分子导线领域前景广阔.

3.5 其他用途

此外,环糊精(准)聚轮烷还可以用于聚合物加工、合成水溶胶和网状结构、合成纳米多孔材料的模板等领域.

4 结语和展望

环糊精(准)聚轮烷是令人激动和富有独特的魅力的一个领域,现已成为超分子体系里难以分割的一部分,也为智能材料、生物医药等开辟了一条崭新的道路,目前科学家们正在积极探究新的结构、合成方法、性能及其形成机理等.然而,环糊精(准)聚轮烷的研究过程中还存在许多问题亟待解决,如目前较少用 β -CD和 γ -CD为珍珠制备(准)聚轮烷,有关机理还有待深入探讨,大分子定位不准确等.随着对环糊精(准)聚轮烷的不断深入研究,环糊精化学体系这朵艳丽之花定将为中国环境友好型社会和可持续发展结出丰硕的果实,在人们日常生活中发挥巨大的作用.

参考文献:

[1] WENZ G, HAN B H, MÜLLER A. Cyclodextrin rotaxanes and polyrotaxanes [J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(3): 782-817.

[2] 孙书, 石建兵, 董宇平, 等. 准聚轮烷的研究进展 [J]. *化学进展*, 2014, 26(8): 1409-1426.

[3] IZATT R M, HARADA A. *Cyclodextrin-based Supramolecular Systems [M]*// *Macrocyclic and Supramolecular Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2016: 220-240.

[4] YAMASAKI T, OKAZAKI S, OKAZAKI H, et al. Polyrotaxane composition; US20140058078 A1 [P]. 2014-02-27.

[5] THATIPARTI T R, JURIC D, RECUM H A V. Pseudopolyrotaxane formation in the synthesis of cyclodextrin, polymers: effects on drug delivery, mechanics, and cell compatibility [J]. *Bioconjugate Chemistry*, 2017, 28(4): 1048-1058.

[6] MARTÍN V I, ANGULO M, LÓPEZ-CORNEJO P, et al. Stopping/unstopping of a rotaxane formed between an N-heterocycle ligand containing surfactant: β -cyclodextrin pseudorotaxane and pentacyanoferrate (II) ions [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 497: 343-349.

[7] MCTERNAN H L, NGO H T, PHAM D, et al. Host-Guest Chemistry of Linked β - and γ -Cyclodextrin Dimers and 1- and 2-Naphthyl-Sulfonamide Substituted Poly(acrylate)s in Aqueous Solution [J]. *Chemistryselect*, 2017, 2(4): 1421-1430.

[8] HEYDARI A, PARDAKHTI A, SHEIBANI H. Preparation and characterization of zwitterionic poly(β -cyclodextrin-co-guanidino-citrate) hydrogels for ciprofloxacin controlled release [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2017, 302(6): 1600501.

[9] 杨波, 秦琪. 环糊精(准)聚轮烷在药物控制释放应用中的研究进展 [J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2016, 41(3): 91-99.

[10] 翟沙沙, 王秀菊, 杜锦阁, 等. 基于环糊精的药物载体的研究进展 [J]. *化学研究与应用*, 2016, 28(12): 1657-1663.

[11] 林集端, 赵珺. PEG/ α -环糊精准聚轮烷水凝胶与BSA相互作用的光谱学研究 [J]. *化工进展*, 2016, 35(11): 3590-3594.

[12] DING M H, CHEN X M, TANG L L, et al. One-pot synthesis of well-organized heteropolyrotaxane via self-sorting strategy [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2017, 28(7): 1375-1379.

[13] LI L, CHEN X, XIA Q, et al. Formation and characterization of pseudo-polyrotaxanes based on poly(p-dioxanone) and cyclodextrins [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 142: 82.

[14] HU L Z, WAN N, MA X X, et al. Enhanced gene transfection performance and biocompatibility of polyethyleneimine through pseudopolyrotaxane formation with β -cy-

- clodextrin[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(12): 125102.
- [15] OHSHITA N, TAJIMA A, HIGASHI T, et al. Improvement of physicochemical stability of highly-concentrated antibodies using cyclodextrin polypseudorotaxane hydrogels [J]. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2016, 11(1): 221-222.
- [16] HIGASHI T, LI J, SONG X, et al. Thermoresponsive formation of dimethyl cyclodextrin polypseudorotaxanes and subsequent one-pot synthesis of polyrotaxanes [J]. *American Chemical Society*, 2016, 5(2): 158-162.
- [17] LI X, LI J. Supramolecular hydrogels based on inclusion complexation between poly(ethylene oxide)-b-poly(ϵ -caprolactone) diblock copolymer and α -cyclodextrin and their controlled release property [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2008, 86(4): 1055-1061.
- [18] LIU K L, ZHANG Z, LI J. Supramolecular hydrogels based on cyclodextrin-polymer polypseudorotaxanes: Materials design and hydrogel properties [J]. *Soft Matter*, 2011, 7(24): 11290-11297.
- [19] LI J, NI X P, ZHOU Z H. Preparation and characterization of polypseudorotaxanes based on block-selected inclusion complexation between poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) triblock copolymers and γ -cyclodextrin [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(7): 1788-1795.
- [20] NI X, CHENG A, LI J. Supramolecular hydrogels based on self-assembly between PEO-PPO-PEO triblock copolymers and α -cyclodextrin [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2009, 88(4): 1031-1036.
- [21] 周文娟, 董菁, 彭星星, 等. 环糊精与 PPG-b-PEG-b-PPG 三嵌段共聚物包合物的机械化学法制备及表征 [J]. *安徽工程大学学报*, 2014, 29(2): 22-25.
- [22] HORSKY J, WALTEROVÁ Z. Polypseudorotaxanes between α -cyclodextrin and poly(propylene glycol)-b-poly(ethylene glycol)-b-poly(propylene glycol) copolymers studied by MALDI-TOF mass spectrometry [J]. *European Polymer Journal*, 2015, 74: 256-263.
- [23] LIU Y, LI L, ZHANG H Y. Bis(molecular tube)s: supramolecular assembly of complexes of organoselenium-bridged α -cyclodextrins with platinum(IV) [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(27): 9934-9938.
- [24] YANG Y W, CHEN Y, LIU Y. Linear polypseudorotaxanes possessing many metal centers constructed from inclusion complexes of α -, β -, and γ -cyclodextrins with 4,4'-dipyridine [J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(7): 3014-3022.
- [25] NEPAL D, SAMAL S, GECKELER K E. The first fullerene-terminated soluble poly(azomethine) rotaxane [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(11): 3800-3802.
- [26] LIU Y, ZHAO Y L, ZHANG H Y, et al. Supramolecular polypseudorotaxane with conjugated polyazomethine prepared directly from two inclusion complexes of α -cyclodextrin with tolidine and phthalaldehyde [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(17): 6362-6369.
- [27] YANG J Y, JUNG B T, SUH D H. A simple attempt to change the solubility of polyimide by physical inclusion with β -cyclodextrin and its derivatives [J]. *Polymer*, 2001, 42(20): 8349-8354.
- [28] GRIGORAS M, CONDURUTA D G. Chemical oxidative polymerization of β -cyclodextrin/aniline inclusion complex [J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2006, 54(1/2): 101-107.
- [29] CHOI H S, LEE S C, KAORI Y, et al. Block-selective movement of α -cyclodextrin in polyrotaxanes of PEI-b-PEG-b-PEI copolymer [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(23): 9878-9881.
- [30] PARK C, LEE K, KIM C. Photoresponsive cyclodextrin-covered nanocontainers and their sol-gel transition induced by molecular recognition [J]. *Angewandte Chemie*, 2009, 121(7): 1301-1304.
- [31] CHOI H S, HIRASAWA A, OOYA T, et al. pH-Sensitive locomotion of cyclodextrins in a block-selective mobile polyrotaxane [J]. *ChemPhysChem*, 2006, 7(8): 1671-1673.
- [32] BORN M, RITTER H. Pseudo-polymer analogous reactions; methylation of alcohol groups of non-covalently anchored 2,6-dimethyl- β -cyclodextrin components located in branched side chains of a poly(tandem-rotaxane) [J]. *Advanced Materials*, 1996, 8(2): 149-151.
- [33] OGOSHI T, MASUDA K, YAMAGISHI T, et al. Side-chain polypseudorotaxanes with heteromacrocyclic receptors of cyclodextrins (CDs) and Cucurbit[7]uril (CB7): Their contrast lower critical solution temperature behavior with α -CD, γ -CD, and CB7 [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(21): 463-467.
- [34] TAURA D, LI S J, HASHIDZUME A, et al. Formation of side-chain hetero-polypseudorotaxane composed of α - and β -cyclodextrins with a water-soluble polymer bearing two recognition sites [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(4): 1706-1713.
- [35] DAI X H, DONG C M, FA H B, et al. Supramolecular polypseudorotaxanes composed of star-shaped porphyrin-cored poly(ϵ -caprolactone) and α -cyclodextrin [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(12): 3527-3533.
- [36] FU Q, REN J M, QIAO G G. Synthesis of novel cylindrical bottlebrush polypseudorotaxane via inclusion complexation of high density poly(3-caprolactone) bottlebrush polymer and α -cyclodextrins [J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 3(2): 343-351.

- [37] LIU J, XU R, KAIFER A E. In situ modification of the surface of gold colloidal particles. preparation of cyclodextrin-based rotaxanes supported on gold nanospheres [J]. *Langmuir*, 1998, 14(26): 7337-7339.
- [38] KARINO T, SHIBAYAMA M, ITO K. Slide-ring gel: Topological gel with freely movable cross-links [J]. *Physica B Condensed Matter*, 2006, 385(1): 692-696.
- [39] 郭爱菊. 基于环糊精运动性能的液晶聚轮烷的制备与表征[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- [40] TOMOYA O, YOSHIO F, TOSHIKAZU T. A concept for recyclable cross-linked polymers: topologically networked polyrotaxane capable of undergoing reversible assembly and disassembly [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(8): 966-969.
- [41] WANG X S, KIM H K, FUJITA Y, et al. Relaxation and reinforcing effects of polyrotaxane in an epoxy resin matrix [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(3): 1046-1052.
- [42] ZHAO S P, ZHANG L M, MA D. Fabrication of novel supramolecular hydrogels with high mechanical strength and adjustable thermosensitivity [J]. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 2006, 110(33): 16503-16507.
- [43] TERAUCHI M, INADA T, KANEMARU T, et al. Potentiating bioactivity of BMP-2 by polyelectrolyte complexation with sulfonated polyrotaxanes to induce rapid bone regeneration in a mouse calvarial defect [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2017, 105(5): 1355-1363.
- [44] HIROTSU T, HIGASHI T, MOTOYAMA K, et al. Cyclodextrin-based sustained and controllable release system of insulin utilizing the combination system of self-assembly PEGylation and polypseudorotaxane formation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 164: 42-48.
- [45] CHOI H S, TAKAHASHI A, YUI N. Molecular-recognition and binding properties of cyclodextrin-conjugated polyrotaxanes [J]. *Chemphyschem*, 2006, 7(8): 1668-1670.
- [46] 张芸, 郭敏杰, 么敬霞, 等. 以环糊精准聚轮烷为“假载体”印迹识别蛋白质的研究 [J]. *分析化学*, 2014, 42(2): 186-191.
- [47] TAYLOR P N, O'CONNELL M J, MCNEILL L A, et al. Insulated molecular wires: synthesis of conjugated polyrotaxanes by suzuki coupling in water [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 39(19): 3456-3460.
- [48] 吴唯, 陈玉洁, 浦伟光, 等. 聚吡咯/环糊精准聚轮烷分子导线材料的合成 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(1): 47-49.