

大環有機發光分子之合成暨其光學材料之應用介紹

朱見和*、莊秉翰、廖冠維

國立臺東大學應用科學系

摘要

大環有機發光分子通常可以藉由單體分子的反應位向控制來進行簡易合成，由於大環分子在結構上具有高度 π -共軛性；同時分子堆疊時所造成立體阻礙效應往往能夠有效降低分子間 π - π 交互作用而使聚集誘導發光現象增強，且所堆疊的結構往往具有高螢光量子產率及多孔洞特性，並於光學材料領域中展現出高潛力價值，例如：有機半導體、生物醫學材料與新穎發光二極體等。本文主要針對該類型分子結構的設計、合成、發光性質及其多功能性材料應用作簡要介紹。

關鍵字：大環有機高分子、聚集誘導發光

朱見和 (通訊作者)，國立臺東大學應用科學系副教授。E-mail：j_hchu@nttu.edu.tw

莊秉翰，國立臺東大學應用科學系學士班學生。E-mail：10910240@gm.nttu.edu.tw

廖冠維，國立臺東大學應用科學系學士班學生。E-mail：10910223@gm.nttu.edu.tw

Synthesis of macrocyclic organic polymers and their applications in photo-materials

Jean-Ho Chu*、Bing-Han Zhuang、Guan-Wei Liao

Abstract

In general, the synthesis of macrocyclic organic polymers can be simply achieved through regioselective control of monomer substrates. The steric hindrance in the aggregate and/or solid-state can efficiently reduce intermolecular π - π interaction, resulting in the aggregation-induced emission phenomenon. The high fluorescence quantum yield and porous properties of these polymer molecules have shown merit in the field of organic semiconductors, biomedical materials, and novel luminescent diodes. In this review, we mainly focus on molecular design, synthesis, photoemission, and multi-functional material applications of these polymers.

Keywords: Macrocyclic organic polymer, Aggregation-induced emission

Jean-Ho Chu (Corresponding Author), Department of Applied Science, National Taitung University. E-mail: j_hchu@nttu.edu.tw

Bing-Han Zhuang, Department of Applied Science, National Taitung University. E-mail: 10910240@gm.nttu.edu.tw

Guan-Wei Liao, Department of Applied Science, National Taitung University. E-mail: 10910223@gm.nttu.edu.tw

壹、前言

大環分子通常具有獨特的主客化學性質，同時透過自我組裝可形成特定尺寸孔洞結構，進一步針對特定小分子進行辨識與捕捉。該類型分子截至目前為止已經在化學、半導體和生醫材料領域中被廣泛研究，例如：2018 年 Ogoshi 等人曾彙整一系列大環分子在材料上的應用 (Hippler et al., 2020; Song et al., 2018; Wen et al., 2020)。大環分子是有機分子聚合物領域裡的重要組成部分，其特殊固態結構性質往往能促成新穎性光學材料的開發；此外分子的結構和排列方式亦可以透過 X 射線晶體繞射及掃描隧道顯微鏡技術來分析識別，如此一來科學家便能夠進一步瞭解分子堆疊情形與其光學性質間關係，例如：2022 年 Li 團隊發表一系列孔洞大小相異的結構，並對其自組裝特性及相關光學應用進行探討 (Hua et al., 2022)。

化學家為研究大環分子的主客體關係，通常可透過化學反應進行分子結構轉換與官能基化，藉由修飾大環分子結構來調整自我組裝與分子辨識能力。與此同時分子的自我組裝行為亦可透過高解析核磁共振光譜技術來進行研究與分析，例如：系統性滴定實驗伴隨著化學位移變化，使我們更明確瞭解主客體錯合物的結構形成過程；另一方面也可藉由 X 射線晶體繞射技術來獲得自組裝分子之鍵長、鍵角以及所形成大環結構之半徑等重要訊息。對於主客體錯合物而言，它們應當要具備良好有機溶劑及水溶性質，如此才能有利於各式反應的測試、材料塗佈以及生命科學應用 (Ogoshi et al., 2019; Ueno et al., 2020; Wu et al., 2022)。綜合以上觀點，大環狀分子需要經過精細結構設計規劃、合成測試、晶體學分析以及各種層面應用測試，突顯了跨領域的學術合作重要性。

早期具備功能性大環分子的合成較為複雜，不僅合成步驟繁瑣同時伴隨不佳產率，也因此使得該類分子的研究與應用出現瓶頸。近年來化學家們藉由 Suzuki-Miyaura 交叉偶聯反應方式可以製造出特殊單體分子，此單體分子之兩端芳香基團可進一步和聚甲醛發生 Friedel-Crafts 反應，最後生成目標大環分子，例如：2016 年 Ogoshi 團隊已開發出一系列的簡易合成方法及應用研究 (Ogoshi et al., 2016)。此外，化學家亦可透過單體分子之兩端苯環上的取代基電子效應 (例如：甲氧基) 迫使偶合反應發生於特定位向進而建構大環分子，此方式相較於傳統合成方式更顯簡單並且能夠大量製備。

近期上述分子骨架結合聚集誘導螢光放射性質 (Han et al., 2021; Hsiao et al., 2022; Hsiao & Chu, 2021) 以及傳統螢光基團 (Mei et al., 2015; Wang et al., 2020) 的結構設計已經為大環高分子的應用研究開啟新篇章，下面就過去與近期文獻工作進行介紹。

貳、文獻探討

2008 年 Ogoshi 團隊曾利用 1,4-二甲氧基苯 **1** 與聚甲醛在路易斯酸作為催化劑下進行簡易的 Friedel-Crafts 烷基化反應，實驗發現可以成功合成五/二聚化的大環柱芳烴分子 **2** 及 **3** (圖 1) (Ogoshi et al., 2008)。

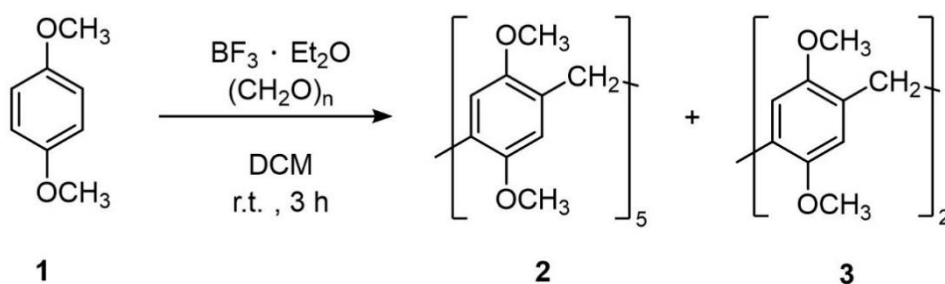


圖1. 多聚化柱芳烴分子 2-3 之合成。

2012年，Xue 團隊利用單體分子1,4-dimethoxybenzene (DMB), 1,4-dibutoxybenzene (DBB)及1,4-dioctoxybenzene (DOB)進行新型的大環柱芳烴分子之合成，此方式可以獲取大量的聚對苯二酚柱芳烴 4-8 (圖 2)，當時引起了化學家的高度關注。該研究針對大環的形狀、分子孔洞大小、環中單體結構的旋轉、電子效應於主客體結合的影響以及自組裝特性進行深入探討，進而奠定了新一代大環柱芳烴分子之研究基礎 (Xue et al., 2012)。

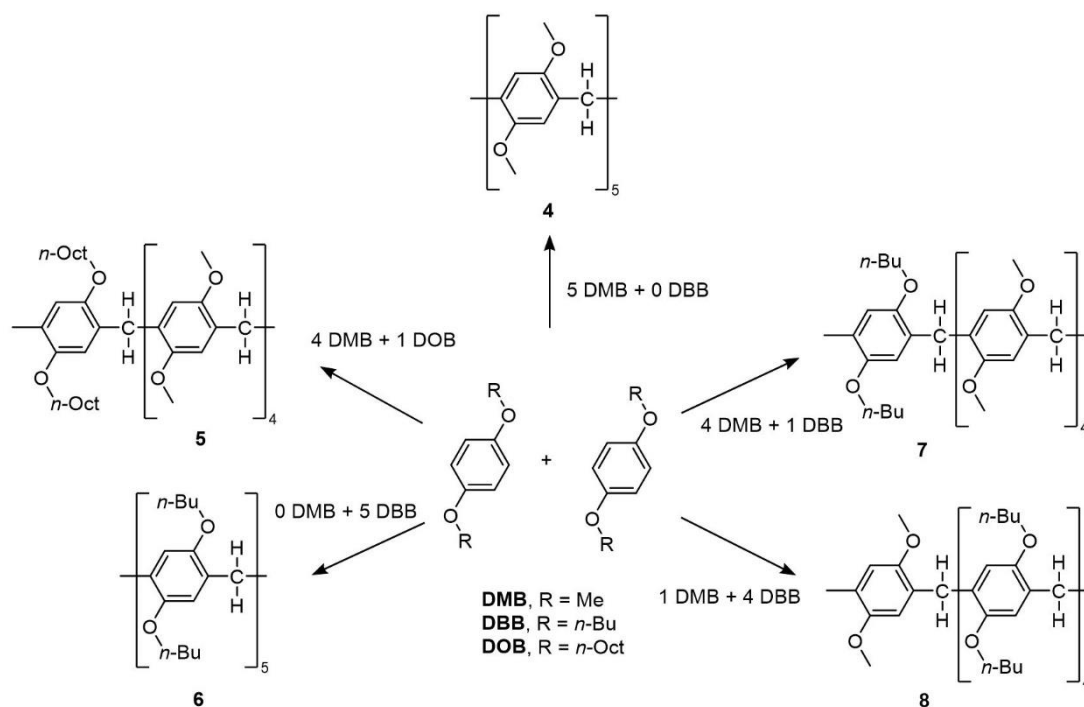


圖2. 聚對苯二酚大環柱芳烴分子之合成。

2017年，Lu 團隊報導了以鈮、鎳或鉑等過渡金屬媒介偶聯反應，透過逐步合成方式建構大型 π 共軛柱芳烴分子系統，分子結構鑑定則藉由核磁共振光譜與基質輔助雷射脫附質譜技術來進行鑑定 (圖 3a)，其中所量測質譜的同位素強度分佈與模擬值吻合 (圖 3b)；此外透過直接視角掃描隧道顯微鏡所量測的分子圖像可進一步顯示出分子外觀形狀 (圖 3c)，進而直接識別分子並確定分子結構。最後，[4]CHBC 和 C₇₀ 所形成的 1:1 超分子錯合模式 (圖 3d & 3e)，透過質譜所觀察到的峰值 (亦即 m/z =

4814.85) 來進行確認，作者更以紫外-可見光譜技術的滴定實驗計算出 25 °C 下主客分子之結合常數 (K_a) 為 $1.07 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ (Lu et al., 2017)。

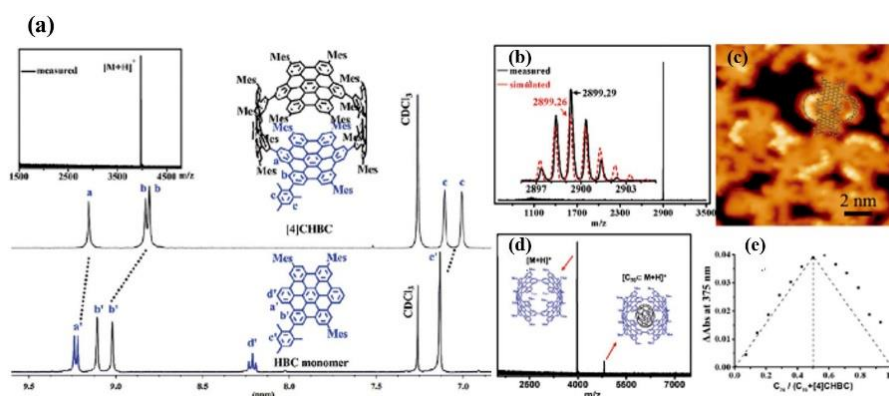


圖3. 大型 π 共軛分子暨結構鑑定 (圖片版權與來源 Lu et al., 2017)。

2020 年, Huan 團隊發現柱芳烴骨架於高分子化學中具有高度應用價值, 因此結合了四苯基乙烯 (一種具有聚集誘導螢光放射特性分子) 合成出一種新穎性螢光雙大環分子 **11** (BowtieArene) (圖 4a), 此分子透過四苯基乙烯和兩個柱狀的五邊形構成了特定尺寸孔洞。而其合成主要是利用化合物 **9** 與 **9'** 在催化劑 Pd G4 dimer 與牙基 diAnthPhos 作用下生成化合物 **10**, 最後與聚甲醛試劑反應生成目標分子 **11** (圖 4b)。此種有如蝴蝶展翅般的分子結構增強了高分子中非共價交互作用, 進而穩定晶體結構中有序的人字排列和柱狀組裝; 此外結構堆疊後的主客體錯合可使得螢光產生變化, 最後影響柱芳烴在螢光層面的發光機制 (圖 4c) (Lei et al., 2020)。

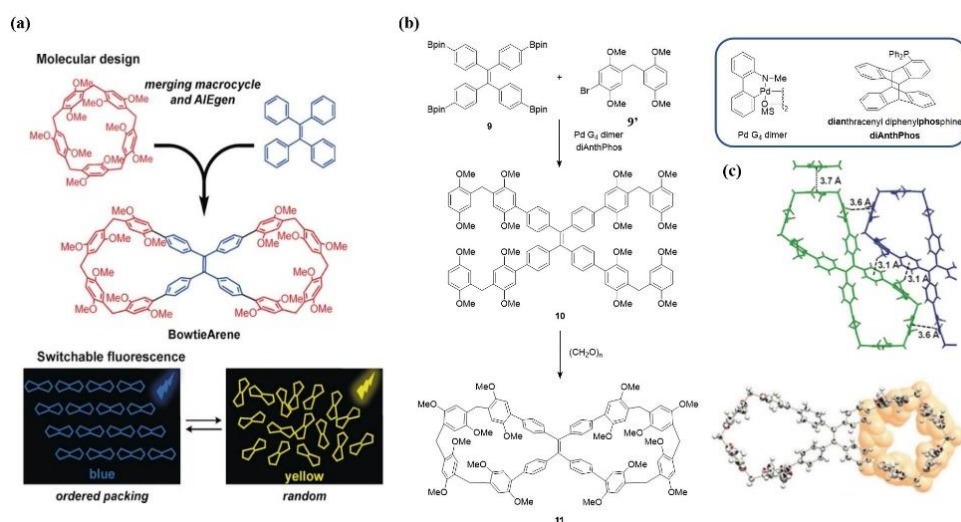


圖4. 柱芳烴結合四苯基乙烯分子骨架之聚集誘導螢光效應 (圖片版權與來源 Lei et al., 2020)。

2021 年, Li 團隊設計了以芴酮為基礎架構的大環分子 (例如: **13** & **14**), 合成部分則是透過 2,7-雙(2,4-二甲氧基苯)芴酮單體 **12** 與聚甲醛在 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 與二氯甲烷分別作為路易斯酸及溶劑下室溫中進行聚合環化反應, 作者能夠快速合成出雙/三聚化的大環分子 **13-14** (其中三聚化之產物 **14** 之合成產率可達 46%) (圖 5a)。研究發現

三聚化紅色晶體產物 **3** (TR)的螢光放射波長為 510-800 nm，最大峰值為 620 nm 以及螢光生命期為 2.3 ns (圖 5b)，作者發現一種有趣螢光放射現象，亦即使用甲苯蒸氣燻製後，TR的晶體顏色會逐漸變為黃色晶體 TY，其放射波長有 25 nm 的藍位移差且最大放射峰 (595 nm) 的螢光生命期轉變為 3.2 ns。此外作者進行了 TY 樣品粉末的X-光粉末繞射量測，發現大部分晶面依然存在 TR 型式，證明 TY 與 TR 有類似晶體結構 (圖 5c)。最後作者發現三聚體大環分子的固態結構為可折疊型式，其透過多個分子間 C-H \cdots O 和 C-H \cdots π 相互作用組裝成高分子型態，同時分子透過誘導效應造成結構轉變，因此可以在甲苯/苯甲醇蒸氣的觸發下可逆地開啟與關閉並導致放射光波長的改變，而有黃/紅色的螢光變化 (圖 5d & 5e)；同時發現此特性是三聚體大環分子型態才能夠發生，反觀單體或二聚體大環分子並沒有此種特性 (Yu et al., 2021)。

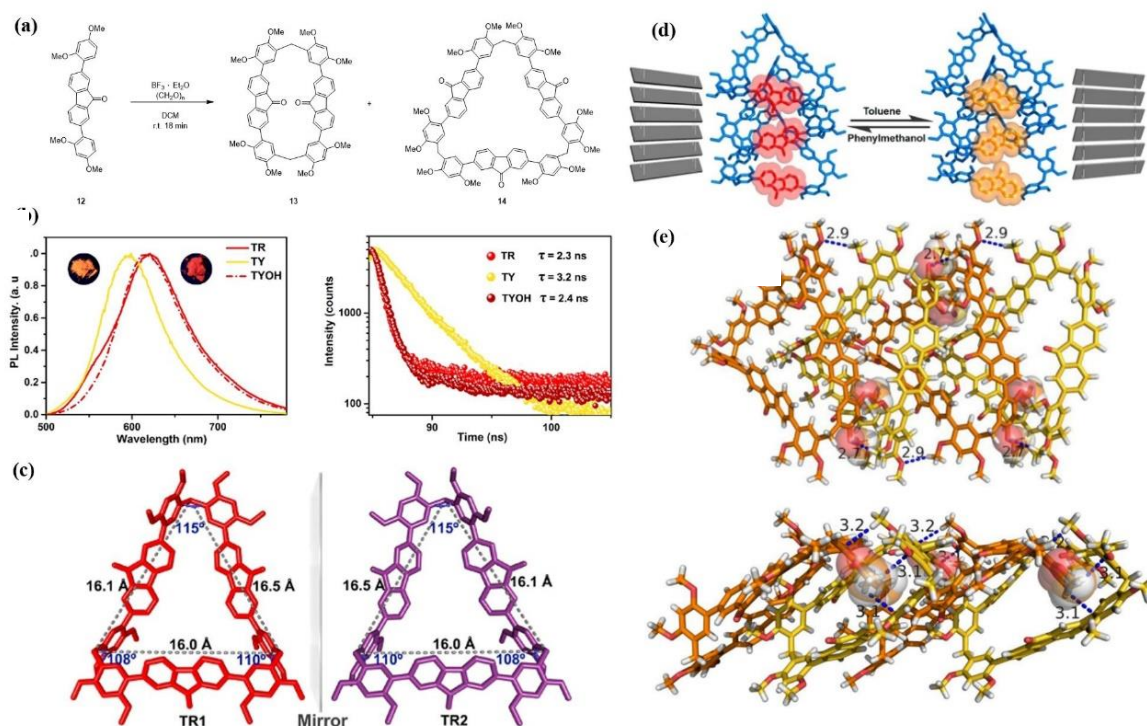


圖5. 以芴酮為分子架構的大環分子合成與光物理性質研究 (圖片版權與來源 Yu et al., 2021)。

接續上述工作，Li 團隊於 2022 年透過 2,7-雙 (2,4-二甲氧基苯) 芴酮 **12**/醇單體 **15** 與聚甲醛在 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 和二氯甲烷作為路易斯酸及溶劑下室溫中進行聚合環化反應得到 **16** (芴酮/芴醇=2/1)、**17** (芴酮/芴醇=1/2) 和 **18** (三聚化芴醇大環) (圖 6a)。三者具有相似的螢光性質皆於 554 nm 放射出黃色的螢光，而此放射波長主要來自芴酮結構部分。另外化合物 **18** 可於 393 nm 放射出藍色之螢光，其它化合物 **16** 與 **17** 及單體化合物 **12** 和 **15** 也皆具有相似的螢光放射現象，作者推斷這是因為分子內能量轉移，導致 T_1OH (**16**) 和 T_2OH (**17**) 的螢光性質與三聚化芴酮大環分子 **14** (圖 5a) 的螢光性質相似，需有能量轉移才會顯出此特性 (芴酮的螢光強度為 $17 > 16 > 14$)，再次表明具有分子內能量轉移才能顯示出此特性) (圖 6b) (Liu et al., 2022)。

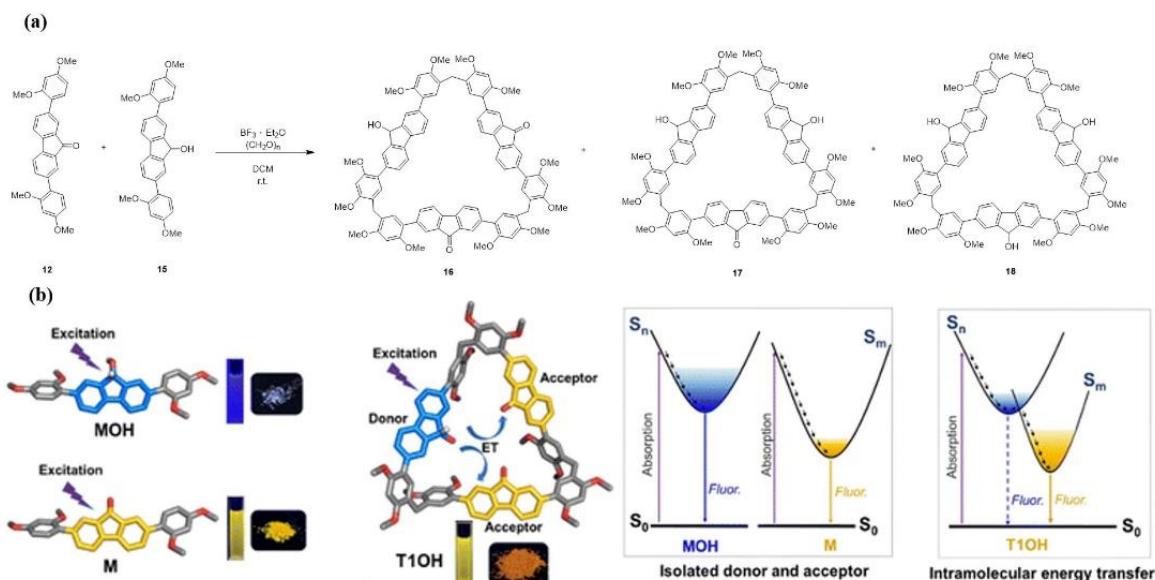


圖 6. 2,7-雙(2,4-二甲氧基苯)的芴酮與芴醇大環分子之合成與螢光性質研究 (圖片版權與來源 Liu et al., 2022)。

2022年, Li 團隊持續報導了具有三個亞甲基架橋的苯并噻二唑基大環分子 **22** 的合成 (圖 7a), 合成方式透過前驅物 **19** 與 **20** 在鈀金屬催化下生成單體分子 **21**, 最後與聚甲醛在 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 和二氯甲烷作為路易斯酸及溶劑下室溫中進行聚合環化反應得到 **21**。作者計算了輻射弛豫和非輻射弛豫的過程, 由於化合物 **22** 具有剛性三角幾何形狀, 相對應角度的旋轉會受到限制。因此, 化合物 **22** 可以避開通過最小能量交叉點 (MECP S_1/S_0) 的非輻射弛豫過程 (圖 7b), 此類分子於固態下表現出 >99% 的高螢光量子產率特性, 遠高於單體苯并噻二唑的螢光量子產率 (65%, 圖 7c)。此外, 所合成大環分子 **22** 具有二甲氧基苯基供體和 2,1,3-苯并噻二唑受體的結構, 透過推/拉電子效應可增強分子內電荷轉移進而提高發光性能, 作者稱此現象稱為大環化誘導發射增強效應 (Macrocyclization-Induced Emission Enhancement, MIEE) (Li et al., 2022)。

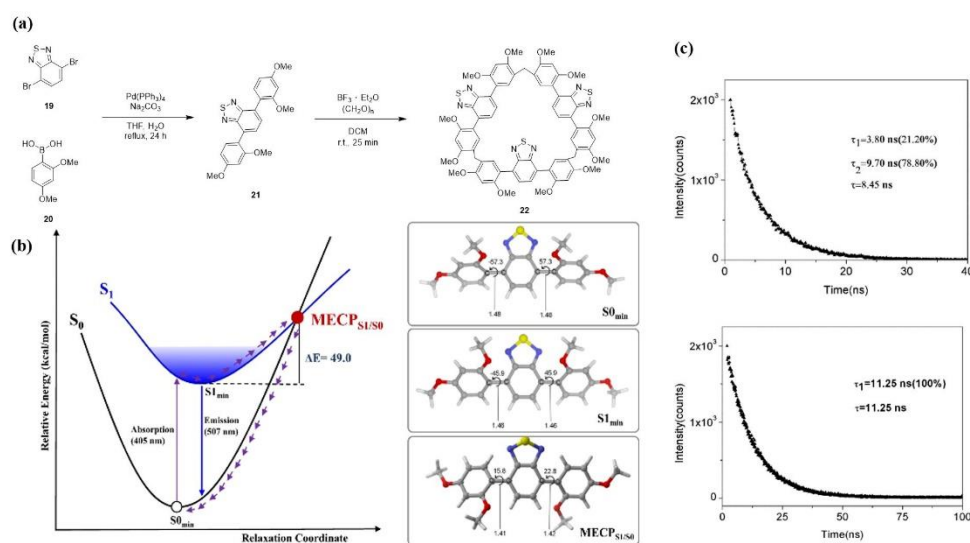


圖 7. 具螢光性質之柱芳烴分子 **22** 之合成及發光機制探討 (圖片版權與來源 Li et al., 2022)。

參、基於大環骨架之感測器文獻探討

2014年, Li 團隊製備了一種基於香豆素 (2*H*-Chromen-2-one) 的柱[5]芳烴大環高分子 **25**, 其可簡單的透過試劑 **23** 與聚甲醛在 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 和二氯甲烷作為路易斯酸及溶劑下室溫中進行聚合環化反應得到柱[5]芳烴 **24**, 最後掛載香豆素基團生成目標物分子 **25** (圖 **8a**)。作者透過 Job 作圖的方式計算主客體錯合物是由 π - π 堆疊作用而形成 1:1 比例的类型 (圖 **8b**)。主客體錯合物之螢光強度因為甲基巴拉松缺電子性質結構嵌入具有高電子密度之孔洞後, 再藉由 π - π 堆疊方式進行電子轉移進而造成螢光淬滅。可利用螢光感測方式有效且靈敏的檢測甲基巴拉松 (Parathion methyl), 同時有良好的選擇性不受其它相似結構物質的干擾 (圖 **8c**) (Zhang et al., 2015)。

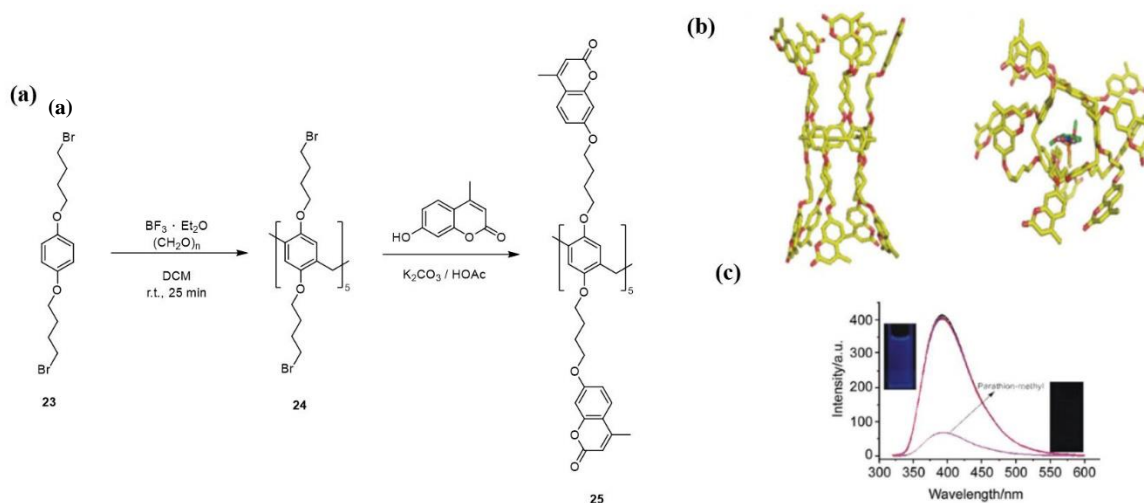


圖8. 含香豆素之柱[5]芳烴大環高分子 **25** 之合成與對甲基巴拉松之檢測研究 (圖片版權與來源 Zhang et al., 2015)。

2016年, Wei 團隊合成了一種基於柱[5]芳烴架構且含有苯并咪唑基團的材料高分子 **27** (圖 **9a**), 其合成方式可透過前驅物 **26** 與胺基苯并咪唑反應獲得, 此分子具有可重複檢測氟/鐵離子的特點。當使用於檢測鐵離子時, 由於鐵離子與柱[5]芳烴 **27** 的氮原子錯合後產生柱[5]芳烴與鐵離子錯合物進而導致螢光淬滅, 其濃度偵測極限為 $1.41 \times 10^{-7} \text{ M}$ 。此外在鐵離子錯合物的 DMSO 溶液中加入氟離子時, 溶液螢光強度會隨著氟離子濃度提升而增強, 濃度偵測極限約為 $2.50 \times 10^{-7} \text{ M}$ (圖 **9b**), 作者發現該分子的螢光增強與淬滅現象是可逆性, 同時螢光強度損失極小。因此化合物 **27** 作為感測器對於鐵/氟離子而言是非常好的 ON-OFF-ON 之螢光探針 (圖 **9c**) (Zhang et al., 2016)。

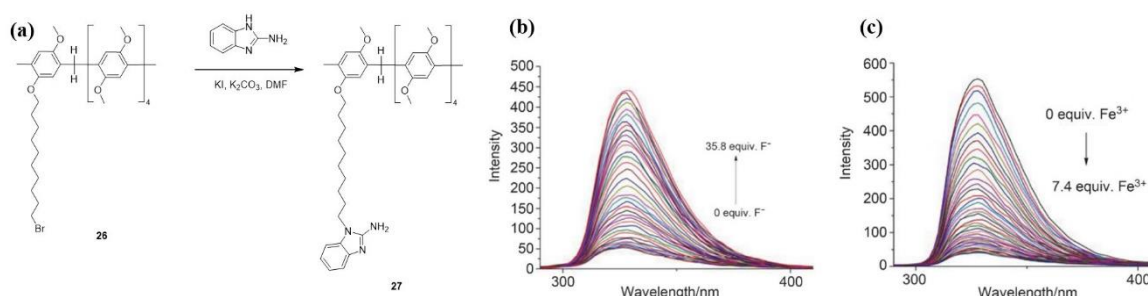


圖9. 基於柱[5]芳烴含有苯并咪唑基團的高分子合成與鐵/氟離子感測研究 (圖片版權與來源 Zhang et al., 2016)。

2019年，Lin 團隊通過雙 8-羥基喹啉官能化柱[5]芳烴進一步與鋁離子作用建構了一種新穎的螢光誘導放光高分子金屬凝膠化合物 **29** (圖 10a)。化合物 **29-AIG** 可作為螢光感測材料來檢測鐵離子、氟離子、三氟醋酸和三乙胺 (圖 10b)。其中在 **29-AIG** 中加入鐵離子會造成螢光淬滅現象 (濃度偵測極限約為 4.39 nM) (圖 10c)，並且能夠形成了一種新型態無螢光之雙金屬凝膠 **29-AIFeG**，通過螢光增強方式選擇性地偵測氟離子 (濃度偵測極限為 27.53 nM) (圖 10d)。當三氟醋酸添加到 **29-AIG** 薄膜時，其藍色螢光會發生淬滅現象 (圖 10e)，最後三乙胺添加到 **29-AIG-TFA** 中，**29-AIG** 薄膜的原本藍色螢光會再次恢復 (圖 10f)。**29-AIG** 亦可利用螢光之增強與淬滅來檢測溶液中的酸/鹼含量，研究發現此螢光材料分子展現出高度的應用價值 (He et al., 2020)。

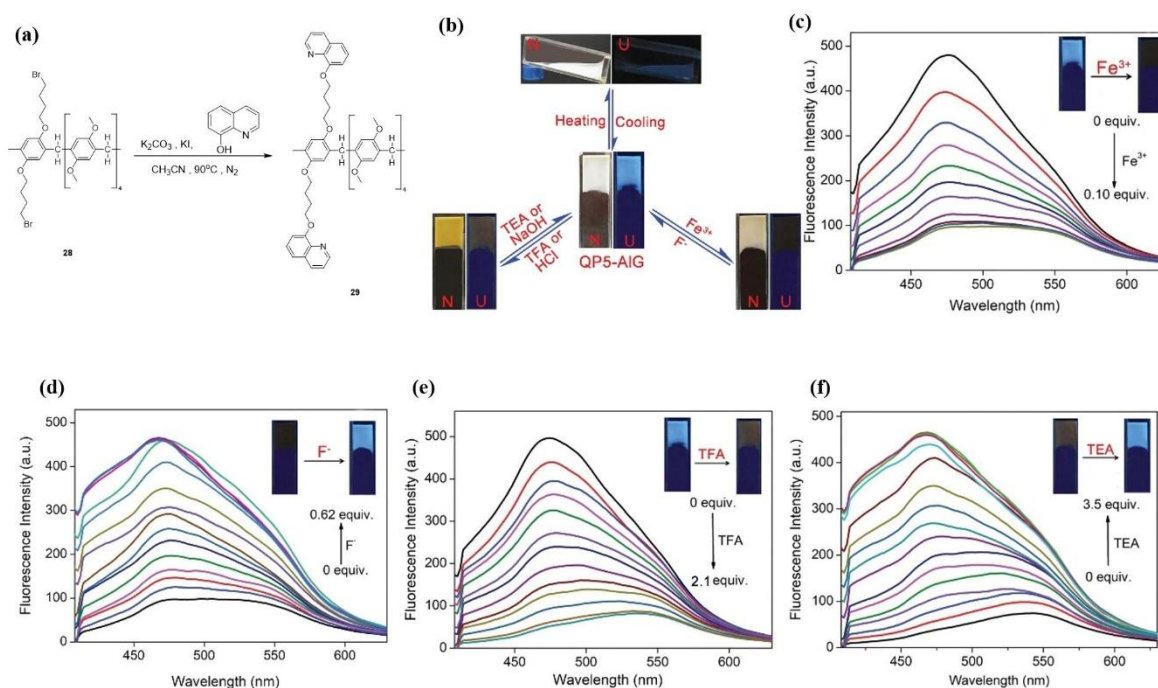


圖10. 雙 8-羥基喹啉官能化柱[5]芳烴感測器之感測研究 (圖片版權與來源 He et al., 2020)。

2021年，Yang 團隊開發出基於高分子誘導螢光放射增強機制製備了主客體型態之螢光材料高分子，實驗結果發現此分子可選擇性的檢測水中汞離子。作者使用具有

N,N-二甲基二硫代胺基甲醯基的柱[5]芳烴結合四苯乙烯衍生物作為主客體之複合材料以化合物 **30** 和 **31** 組成的 (**GcH**) (圖 11a)。研究結果發現 **GcH** 即使在低濃度溶液中也具有強烈的藍色螢光 (圖 11b)，加入汞離子後 **GcH** 上的硫原子和汞離子產生配位，形成 **GcH @ Hg** 錯合物伴隨螢光淬滅現象 (圖 11c)。**GcH** 具有快速、靈敏及選擇性特性來偵測溶液中汞離子等優點。另一方面，**GcH@Hg²⁺** 與胺基酸具有顯著的交互作用，可透過螢光增強的方式來檢測特定的胺基酸 L-Cysteine (圖 11d)，對 L-Cysteine 的偵測極限為 4.7×10^{-7} M，顯示靈敏度極高 (圖 11e)。此外 **GcH@Hg²⁺** 可以透過硫化鈉處理後進行 **GcH** 回收，且不會失去原本材料活性 (圖 11f)。(Wang et al., 2021)。

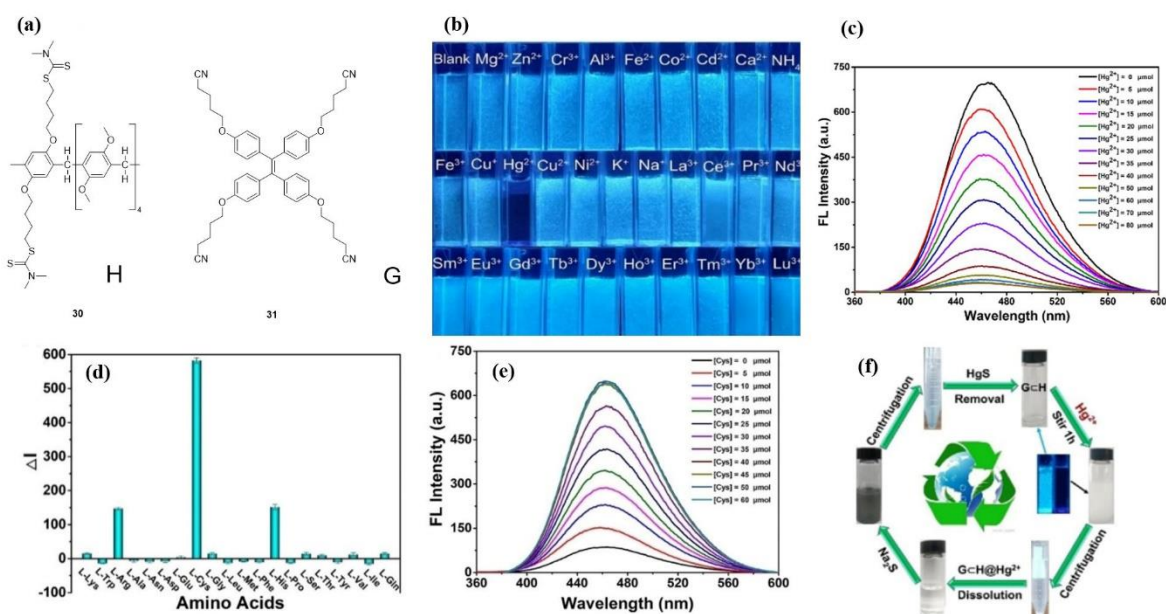


圖 11. *N,N*-二甲基二硫代胺基甲醯基的柱[5]芳烴結合四苯乙烯之衍生物之螢光材料高分子感測研究 (圖片版權與來源 Wang et al., 2021)。

2018年，Lin 團隊基於茶醯亞胺修飾柱[5]芳烴合成出高分子聚合物 **36**，此分子具有聚集誘導放射特性，鐵離子可造成其螢光淬滅，因此可選擇性的偵測鐵離子 (偵測極限達 6.06×10^{-8} M) 並且不受其它陽離子干擾。其合成可透過前驅物 **32** 與 **33** 反應製備化合物 **34**，緊接著再與對二甲氧基苯在聚甲醛與 BF₃·Et₂O 在二氯甲烷溶劑中反應生成化合物 **35**，最後再掛載螢光基團 **30** 即可完成最終產物 **36** 的合成 (圖 12a)。此外作者針對 **36-FeG** 進行一系列氨基酸感測實驗發現 L-Cys 的加入可以回復其螢光放射特性 (對於 L-Cys 的濃度偵測極限為 1.0×10^{-8} M) (圖 12b)。作者另外也發現該材料分子對於冷熱及弱酸鹼物質具有可逆感應特性 (但對於強酸鹼則無此特性)，材料表面結構最後透過掃描電子顯微鏡進行觀測，如化合物 **36** (圖 12c)；化合物 **36-G** (圖 12d)；TEM image of 化合物 **36-G** (圖 12e)；SEM images of 化合物 **36-FeG** (圖 12f)；化合物 **36-FeG + L-Cys** (圖 12g)；TEM image of 化合物 **36-FeG + L-Cys** (圖 12h) (Zhang et al., 2018)。

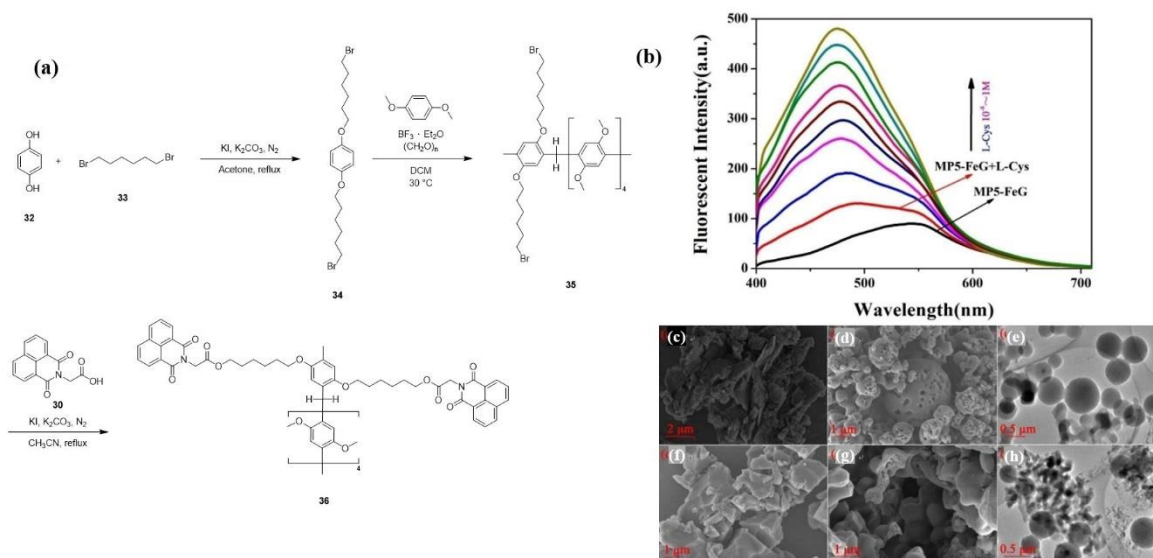


圖12. 基於茶醯亞胺的柱[5]芳烴之合成與感測性質研究 (圖片版權與來源 Zhang et al., 2018)。

伍、總結

近十多年來，大環高分子的研究發展正逐步走向固態光電材料應用方向，科學家透過環狀結構改變引入聚集誘導螢光發射基團，因此大環高分子可透過自組裝過程限制分子內運動狀態和固態分子態的扭曲情形，進而誘發螢光增強機制，改善了傳統因為聚集或固態時所造成的低發光效能問題 (亦即聚集導致螢光淬滅)。化學家透過精簡且高效率的合成製備方法提供多樣且新穎的大環發光分子合成，未來可預期藉由先進合成技術來開發出更加實用且多功能化的高分子發光材料與應用。

陸、參考文獻

- Han, T., Yan, D., Wu, Q., Song, N., Zhang, H., & Wang, D. (2021). Aggregation-Induced Emission: A Rising Star in Chemistry and Materials Science. *Chinese Journal of Chemistry*, 39(3), 677-689.
- He, J. X., Zhang, Y. M., Hu, J. P., Li, Y. J., Zhang, Q., Qu, W. J., Yao, H., Wei, T. B., & Lin, Q. (2020). Novel fluorescent supramolecular polymer metallo gel based on Al^{3+} coordinated cross-linking of quinoline functionalized- pillar[5]arene act as multi-stimuli-responsive materials. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(4), e5519.
- Hippler, M., Weißenbruch, K., Richler, K., Lemma, E. D., Nakahata, M., Richter, B., Barner-Kowollik, C., Takashima, Y., Harada, A., & Blasco, E. (2020). Mechanical stimulation of single cells by reversible host-guest interactions in 3D micro scaffolds. *Science Advances*, 6(39), eabc2648.
- Hsiao, P.-Y., Chang, R., Sue, A. C.-H., Chu, J.-H., Liao, G.-W., Lee, Y.-H., & Huang, J.-Y. (2022). Synthesis and Mechanistic Investigation of Bipyrazolo [1,5-*a*] pyridines via Palladium-Catalyzed Cross-Dehydrogenative Coupling of Pyrazolo [1,5-*a*] pyridines. *The Journal of Organic Chemistry*, 87(15), 9851-9863.

- Hsiao, P.-Y., & Chu, J.-H. (2021). Novel bipyrazolo [1,5-*a*] pyridine luminogens with aggregation-induced emission enhancement properties. *Chemical Communications*, 57(92), 12281-12284.
- Hua, B., Shao, L., Li, M., Liang, H., & Huang, F. (2022). Macrocyclic-Based Solid-State Supramolecular Polymers. *Accounts of Chemical Research*, 55(7), 1025-1034.
- Lei, S. N., Xiao, H., Zeng, Y., Tung, C. H., Wu, L. Z., & Cong, H. (2020). Bowtie-Arene: A Dual Macrocyclic Exhibiting Stimuli-Responsive Fluorescence. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(25), 10059-10065.
- Li, S., Liu, K., Feng, X. C., Li, Z. X., Zhang, Z. Y., Wang, B., Li, M., Bai, Y. L., Cui, L., & Li, C. (2022). Synthesis and macrocyclization-induced emission enhancement of benzothiadiazole-based macrocycle. *Nature Communications*, 13(1), 2850.
- Liu, A., Meng, X., Shen, C. C., Zhang, Z. Y., & Li, C. (2022). Facile synthesis of heterogeneous macrocycles for intramolecular energy transfer. *Chemical Communications*, 58(91), 12684-12687.
- Lu, D., Cui, S., & Du, P. (2017). Large π -Extension of Carbon Nanorings by Incorporating Hexa-peri-hexabenzocoronenes. *Synlett*, 28(14), 1671-1677.
- Mei, J., Leung, N. L., Kwok, R. T., Lam, J. W., & Tang, B. Z. (2015). Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar! *Chemical Reviews*, 115(21), 11718-11940.
- Ogoshi, T., Kanai, S., Fujinami, S., Yamagishi, T. A., & Nakamoto, Y. (2008). para-Bridged symmetrical pillar[5]arenes: their Lewis acid catalyzed synthesis and host-guest property. *Journal of the American Chemical Society*, 130(15), 5022-5023.
- Ogoshi, T., Sueto, R., Yagyu, M., Kojima, R., Kakuta, T., Yamagishi, T.-a., Doitomi, K., Tummanapelli, A. K., Hirao, H., & Sakata, Y. (2019). Molecular weight fractionation by confinement of polymer in one-dimensional pillar [5] arene channels. *Nature Communications*, 10(1), 1-8.
- Ogoshi, T., Yamagishi, T. A., & Nakamoto, Y. (2016). Pillar-Shaped Macrocyclic Hosts Pillar[n]arenes: New Key Players for Supramolecular Chemistry. *Chemical Reviews*, 116(14), 7937-8002.
- Song, N., Kakuta, T., Yamagishi, T.-a., Yang, Y.-W., & Ogoshi, T. (2018). Molecular-Scale Porous Materials Based on Pillar[n]arenes. *Chem*, 4(9), 2029-2053.
- Ueno, M., Tomita, T., Arakawa, H., Kakuta, T., Yamagishi, T.-a., Terakawa, J., Daikoku, T., Horike, S.-i., Si, S., & Kurayoshi, K. (2020). Pillar [6] arene acts as a biosensor for quantitative detection of a vitamin metabolite in crude biological samples. *Communications Chemistry*, 3(1), 1-10.
- Wang, W. M., Dai, D., Wu, J. R., Wang, C. Y., Wang, Y., & Yang, Y. W. (2021). Recyclable Supramolecular Assembly-Induced Emission System for Selective Detection and Efficient Removal of Mercury(II). *Chemistry*, 27(46), 11879-11887.
- Wang, Y., Nie, J., Fang, W., Yang, L., Hu, Q., Wang, Z., Sun, J. Z., & Tang, B. Z. (2020). Sugar-based aggregation-induced emission luminogens: design, structures, and applications. *Chemical Reviews*, 120(10), 4534-4577.

- Wen, Y., Bai, H., Zhu, J., Song, X., Tang, G., & Li, J. (2020). A supramolecular platform for controlling and optimizing molecular architectures of siRNA targeted delivery vehicles. *Science Advances*, 6(31), eabc2148.
- Wu, J.-R., Wu, G., Li, D., Dai, D., & Yang, Y.-W. (2022). Guest-induced amorphous-to-crystalline transformation enables sorting of haloalkane isomers with near-perfect selectivity. *Science Advances*, 8(22), eabo2255.
- Xue, M., Yang, Y., Chi, X., Zhang, Z., & Huang, F. (2012). Pillararenes, a new class of macrocycles for supramolecular chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 45(8), 1294-1308.
- Yu, C.-M., Meng, X., Liu, X., Zhang, Z.-Y., & Li, C. (2021). Switchable Supramolecular Jalousie Constructed from a Fluorenone Macrocyclic. *Chemistry of Materials*, 34(1), 358-365.
- Zhang, F., Cao, X., Tian, D., & Li, H. (2015). Synthesis of Coumarin-Pillar[5]arene as a Selective Fluorescent Probe for Methyl-Parathion. *Chinese Journal of Chemistry*, 33(3), 368-372.
- Zhang, Y.-M., Li, Y.-F., Zhong, K.-P., Qu, W.-J., Yao, H., Wei, T.-B., & Lin, Q. (2018). A bis-naphthalimide functionalized pillar [5] arene-based supramolecular π -gel acts as a multi-stimuli-responsive material. *New Journal of Chemistry*, 42(19), 16167-16173.
- Zhang, Y., Su, J., Li, Q., Li, W., Liang, G., Li, H., Ma, H., Lin, Q., Yao, H., & Wei, T. (2016). Novel Fluorescent Chemosensor for Detection of F⁻Anions Based on a Single Functionalized Pillar[5]arene Iron(III) Complex. *Chinese Journal of Chemistry*, 34(12), 1263-1267.