

# 苯基修饰 $\beta$ -环糊精的自组装行为\*

赵彦利 刘 育\*\*

(南开大学化学系 元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071)

**摘要** 利用 X 射线衍射分析和核磁方法研究了单(6-氧-6-苯基)- $\beta$ -环糊精(1)在固态和液态中的分子自组装行为. 结果表明, 在固态中连接于环糊精主面的芳香基团从次面插入到另一个环糊精的空腔形成了二重对称轴的螺旋结构; 在溶液中该修饰环糊精自组装形成聚集体的键合常数为  $240 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ . 这些研究结果与报道的单(6-脱氧-6-苯胺基)- $\beta$ -环糊精(2)、单(6-脱氧-6-苯硒基)- $\beta$ -环糊精(3)和单(6-脱氧-6-苯巯基)- $\beta$ -环糊精(4)一起, 进一步揭示了分子自组装形成超分子的一些控制因素.

**关键词** 环糊精 晶体结构 支点原子 自组装 超分子

环糊精是由多个D-吡喃葡萄糖通过 $\alpha$ -(1,4)-糖苷键首尾相连的环状化合物, 具有疏水的内空腔和亲水的表面, 可以包结各种客体分子形成超分子配合物. 因此, 环糊精及其衍生物在分子识别和分子组装等多个研究领域吸引着广泛的兴趣<sup>[1-4]</sup>. 许多研究表明, 修饰环糊精在液态和固态中形成自包结配合物或超分子组装体主要依存于取代基和环糊精空腔之间的空间尺寸匹配和几何互补<sup>[5-16]</sup>. 我们曾经系统地研究了几种单修饰 $\beta$ -环糊精在液态和固态中的键合行为, 结果显示聚合超分子的空间排列方式也可以通过精确调节取代基的结构和化学性质来控制<sup>[10]</sup>. 在目前的研究中, 我们使用X射线衍射分析和核磁方法研究了单(6-氧-6-苯基)- $\beta$ -环糊精(1)在固态和溶液中的分子自组装行为, 并且与已经报道的 3 个 $\beta$ -环

糊精衍生物(图 1), 即, 单(6-脱氧-6-苯胺基)- $\beta$ -环糊精(2)<sup>[11]</sup>、单(6-脱氧-6-苯硒基)- $\beta$ -环糊精(3)<sup>[10]</sup>和单(6-脱氧-6-苯巯基)- $\beta$ -环糊精(4)<sup>[16]</sup>进行了比较, 进一步揭示了不同的支点杂原子(连接于 $\beta$ -环糊精和取代基之间)是如何影响修饰环糊精在溶液和固态中的包结行为的.

## 1 实验部分

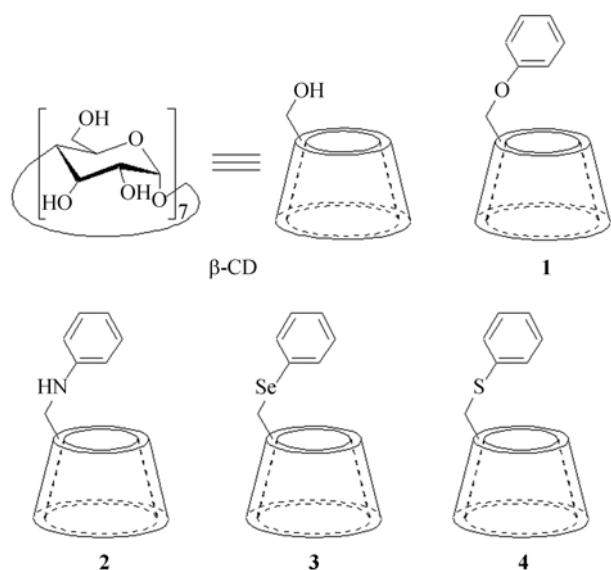
### 1.1 原料和仪器

苯酚为分析纯产品, 没有进一步纯化直接使用. 试剂级的 $\beta$ -环糊精为上海试剂厂产品, 在蒸馏水中重结晶两次,  $95^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h 后使用. 分析纯的 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)在氢化钙存在下于室温搅拌 2 天, 在低于  $40^\circ\text{C}$  下减压蒸出后使用. 单(6-氧-6-对甲苯磺

2004-11-06 收稿, 2005-08-16 收修改稿

\* 国家自然科学基金(批准号: 90306009, 20272028 和 20421202), 天津市自然科学基金(批准号: 043604411)资助项目

\*\* 联系人, E-mail: [yuliu@nankai.edu.cn](mailto:yuliu@nankai.edu.cn)

图 1 修饰 $\beta$ -环糊精 1~4 的分子结构

酰基)- $\beta$ -环糊精(6-OTs- $\beta$ -CD)是通过与甲苯磺酰氯和 $\beta$ -环糊精在碱性水溶液中反应得到的<sup>[17]</sup>。

单晶 X-射线衍射研究是使用标准的 Siemens SMART CCD 面探系统收集 X 射线强度数据, 利用 MoK $\alpha$ 射线( $\lambda = 0.071073$  nm)和石墨单色器, 在 2.0 kW (50 kV, 40 mA),  $T = 293(2)$  K 下操作。晶体结构以直接法解出, 采用全矩阵最小二乘法对  $F^2$  进行修正, 所有结构计算采用 SHELXTL (Siemens, version 5.04) 软件包进行。元素分析是在 Perkin-Elmer 2400C 仪器上测定。二维核磁研究是在 D<sub>2</sub>O 中 Bruker AV600 核磁共振仪上进行。单(6-氧-6-苯基)- $\beta$ -环糊精 **1** 在 D<sub>2</sub>O 中的自聚集常数是通过核磁滴定方法在 Varian Mercury VX300 核磁共振仪上测定, 观察芳香质子在不同浓度中的核磁位移变化。浓度测定范围是以核磁仪器的最低检测线为下限, 以化合物的最高溶解度为上限。

## 1.2 单(6-氧-6-苯基)- $\beta$ -环糊精 **1** 的合成<sup>[18]</sup>

向含有苯酚(0.4 g, 4 mmol)的 10 mL DMF 溶液中加入无水 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.56 g, 4 mmol), 氮气保护下于室温搅拌 2 h 后, 再向其中逐渐加入 6-OTs- $\beta$ -CD (1.9 g, 1.5 mmol)的 20 mL DMF 溶液, 同时将混合液加热到 80°C 反应 24 h。反应完毕, 将反应液减压蒸除溶剂得

到浅黄色粉末。所得固体用少量的热水溶解, 搅拌下滴入 200 mL 丙酮中, 收集生成的沉淀, 使用 Sephadex-25 凝胶色谱柱分离纯化, 最后在水中重结晶两次得到白色化合物 **1**。产率 20%。元素分析: 计算值(%) C<sub>48</sub>H<sub>73</sub>O<sub>35</sub> · 5H<sub>2</sub>O: C 44.34, H 6.43; 实测值: C 44.21, H 6.46。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, D<sub>2</sub>O, TMS):  $\delta$  3.42~4.28 (m, 42H), 4.91~5.02 (m, 7H), 6.92~6.97 (m, 3H), 7.21~7.26 (m, 2H)。UV-Vis (H<sub>2</sub>O)  $\lambda_{\max}(\epsilon)$ : 269 nm ( $1.3 \times 10^3$  mol<sup>-1</sup> · L · cm<sup>-1</sup>)。

## 1.3 晶体 **1** 的制备

将一定量的修饰 $\beta$ -环糊精 **1** 溶于热水中制成饱和溶液, 冷却至室温后滤去析出的固体。然后向滤液中加入少量的水, 在室温下放置几周, 便有无色晶体生成。选取合适的晶体封管后进行 X 射线晶体分析。

## 2 结果和讨论

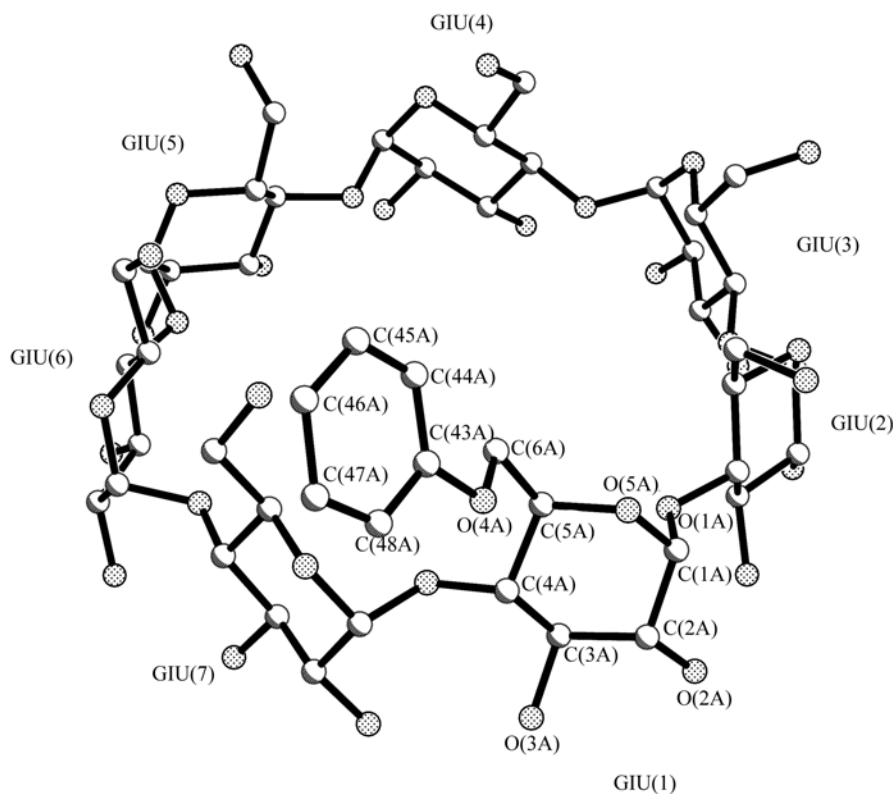
### 2.1 修饰环糊精 **1** 在固态中的自聚集

修饰 $\beta$ -环糊精 **1** 的晶体属于正交晶系, 空间群是 P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>,  $Z = 4$ , 晶胞参数是  $a = 1.4652(3)$  nm,  $b = 1.7715(4)$  nm,  $c = 2.9234(7)$  nm, 详细的晶体数据和参数见表 1。图 2 给出了晶体 **1** 的分子结构。在分子结构中,  $\beta$ -环糊精的每个葡萄糖单元都采取一个 <sup>4</sup>C<sub>1</sub> 椅式构象, 并且次面羟基通过葡萄糖单元内和单元间的氢键形成环绕环糊精边缘的氢键网络。 $\beta$ -环糊精的 7 个糖苷氧原子(O4)在 0.01 nm 范围内共平面, 形成了一个七边形。由于七边形的边长和半径分别在 0.433~0.444 和 0.494~0.513 nm 范围内, 因此暗示着这个七边形是比较规则的。这也就是说, **1** 中的 $\beta$ -环糊精部分仍然保持着一个近似的七重轴和大环的圆形结构, 苯酚取代基的引入没有明显改变环糊精的原始骨架。晶体 **1** 的芳香取代基位于 GIU(1)葡萄糖单元的上方, 苯环和糖苷氧原子形成的七边形的二面角是 119.1°, 和 GIU(1)的二面角是 51.7°。有趣的是, 芳香取代基指向环糊精空腔的外侧, 并沿着环糊精的侧面伸展。这种构型有利于取代基从环糊精的侧面连续插入到另外一个环糊精的空腔, 形成头对尾式的螺旋柱状超分子结构。

表 1 单修饰 $\beta$ -环糊精 **1** 的晶体数据和参数

| 晶体 <b>1</b>                    |   |
|--------------------------------|---|
| 分子式                            | $C_{48}H_{96.50}O_{46.25}$  |
| $M_r/g \cdot mol^{-1}$         | 1413.75   |
| 晶系                             | 正交  |
| 空间群                            | $P2_12_12_1$  |
| Z                              | 4   |
| a/nm                           | 1.4652(3)   |
| b/nm                           | 1.7715(4)   |
| c/nm                           | 2.9234(7)   |
| $\alpha/^\circ$                | 90  |
| $\beta/^\circ$                 | 90  |
| $\gamma/^\circ$                | 90  |
| $V/nm^3$                       | 7.588(3)  |
| $\rho_{calcd}/g \cdot cm^{-3}$ | 1.238   |
| F(000)                         | 3018  |
| T/K                            | 293(2)  |
| $\mu(MoK\alpha)/mm^{-1}$       | 0.112   |
| 晶体尺寸/mm                        | $0.34 \times 0.24 \times 0.20$                                    |
| 扫描范围 $\theta/^\circ$           | 1.80~25.05  |
| 指数范围                           | $-14 \leq h \leq 17, -18 \leq k \leq 21,$<br>$-31 \leq l \leq 34$ |
| 收集衍射点数目                        | 43378   |
| 独立衍射点数目                        | 13160   |
| $R_{int}$                      | 0.0552  |
| $R_1 (I > 2\sigma(I))$         | 0.1114  |
| $wR_2$ (所有数据)                  | 0.2746  |

众所周知,单修饰环糊精在固态中主要存在着 3 种堆积方式:自包结、层状堆积和一维自组装<sup>[5]</sup>.其中一维自组装是比较常见的堆积模式,即环糊精的取代基从次面顺序插入到另外一个环糊精的空腔形成线性聚合超分子.正如图 3 所示,修饰环糊精 **1** 的晶体堆积结构就属于一维自组装模式.苯酚取代基从次面顺序插入到相邻的环糊精空腔,并沿着一个二重螺旋轴进行排列,形成了头对尾式的线性聚合超分子.在这里,一分子的修饰环糊精在自组装过程中既作为主体又作为客体,苯环取代基沿着一个方向螺旋排列,作为连接器将两个环糊精连接起来(苯环所在平面和相邻环糊精七边形的二面角和质心距分别是  $125.1^\circ$  和  $0.0434 \text{ nm}$ ).并且,随着芳香基团插入到另外一个环糊精的空腔,环糊精的 6 位羟基和另外一个环糊精的 3 位羟基形成了一个氢键( $d_{O14B \cdots O33A} = 0.298 \text{ nm}$ ),这个氢键和其他弱相互作用一起,进一步固定了聚合超分子的空间方位和取向.另一方面,从晶体 **1** 的三维堆积图(图 4)可以看出,许多水分子

图 2 晶体 **1** 的分子结构

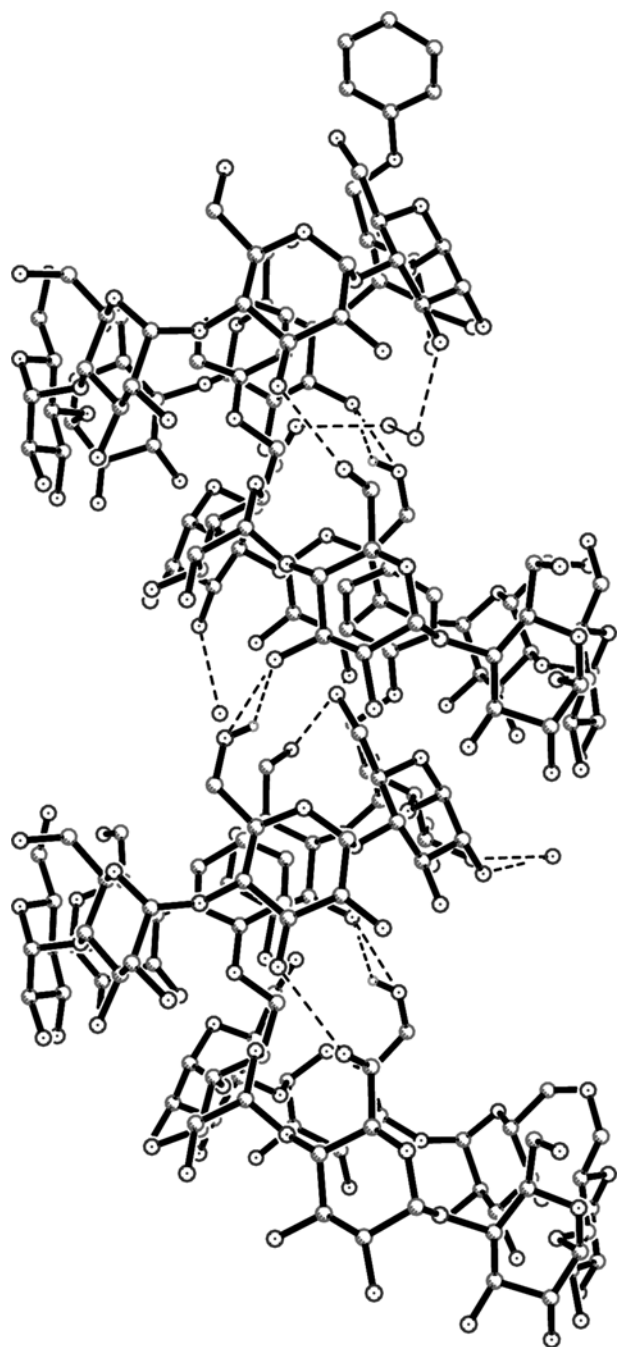


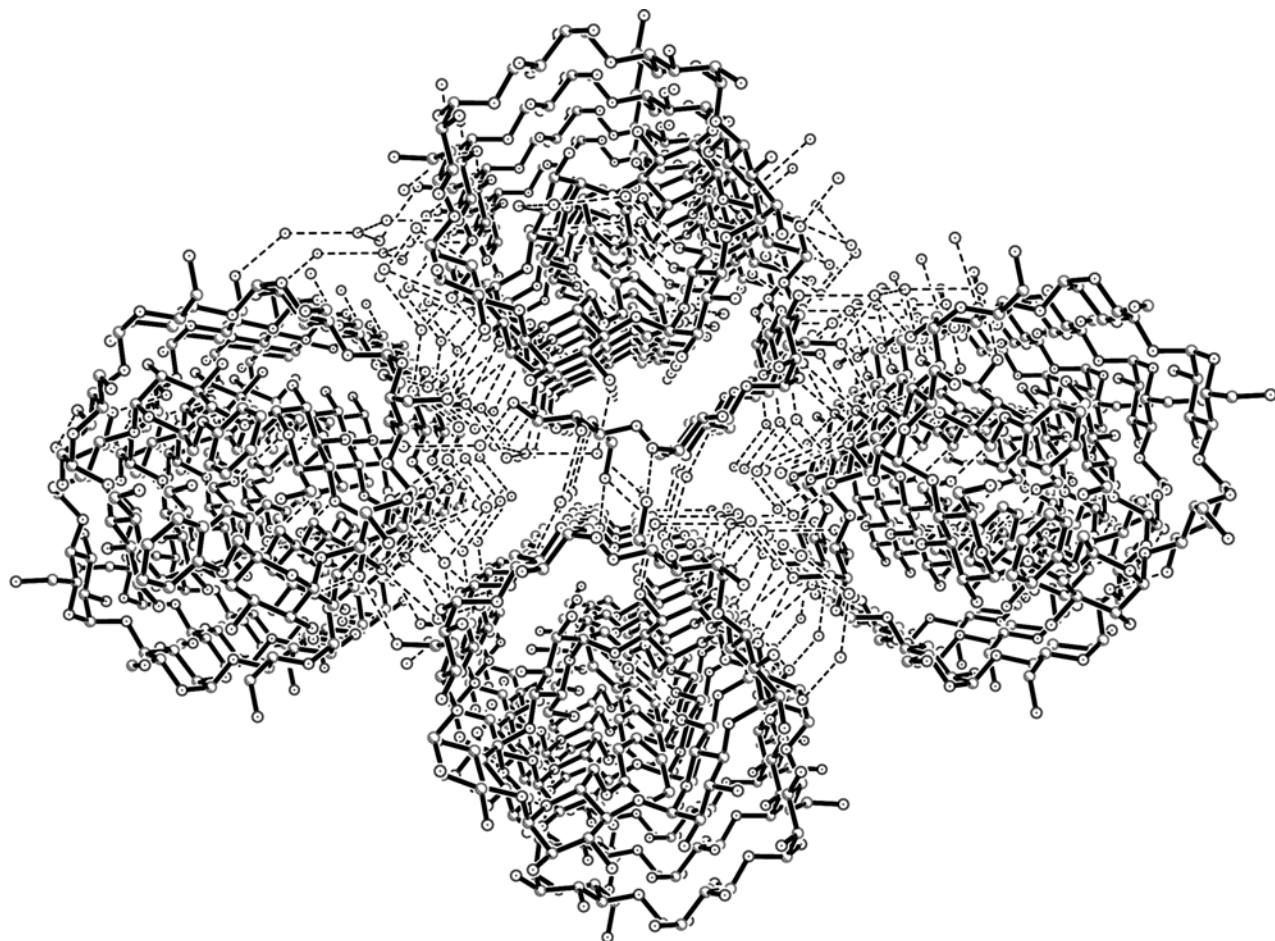
图3 修饰环糊精 **1** 的一维螺旋柱状超分子结构

填充到晶格的空隙中, 氢键不仅存在于环糊精主面和次面羟基之间, 也可以通过水分子进行干预. 分子链或分子管道之间通过沿  $a$  轴和  $b$  轴方向的氢键相结合, 将修饰环糊精的自组装结构扩展到更加复杂的程度.

目前的实验结果与文献报道的单(6-脱氧-6-苯胺基)- $\beta$ -环糊精(**2**)<sup>[11]</sup>、单(6-脱氧-6-苯硒基)- $\beta$ -环糊精(**3**)<sup>[10]</sup>和单(6-脱氧-6-苯巯基)- $\beta$ -环糊精(**4**)<sup>[16]</sup>的晶体结构相比较, 我们能够发现一个有趣的现象. 当连接 $\beta$ -环糊精和芳香取代基的支点原子是N原子或O原子时, 该修饰环糊精会沿着一个二重轴进行排列形成头对尾式的螺旋柱状超分子结构, 给出了正交晶系的晶体结构; 而以S原子或Se原子作为支点原子时, 得到的修饰环糊精将沿着一个四重轴进行排列形成头对尾式的螺旋柱状超分子结构, 给出了正方晶系的晶体结构. 同时, 晶体 **1** 和 **2** 的芳香取代基与环糊精糖苷氧原子形成的七边形的二面角大约是晶体 **3** 和 **4** 的两倍. 这种自组装结构上的差异可能是由于S原子和Se原子拥有比N原子和O原子更大的原子半径以及较小的电负性所导致的<sup>[10]</sup>, 晶体 **1**~**4** 的某些比较数据见表2. 从这些数据还可以看出, 尽管晶体 **1** 的堆积模式与其他3种修饰环糊精有类似之处, 但是它们的芳香取代基穿入相邻环糊精空腔中的深度有所不同. 在另一个方面, 以N, O和S原子作为支点原子的脂肪基团修饰 $\beta$ -环糊精, 如 6-脱氧-6-(1-丙氨基)- $\beta$ -环糊精<sup>[6]</sup>、6-氧-6-(2-羟丙基)- $\beta$ -环糊精<sup>[7]</sup>、6-脱氧-(6-氨基己基)氨基- $\beta$ -环糊精<sup>[14]</sup>和 6-脱氧-6-叔丁基巯基- $\beta$ -环糊精<sup>[15]</sup>, 其分子依然形成具有二重螺旋轴的超分子结构, 这可能归因于脂肪取代基烷基链的柔性, 因为柔性较大的长链脂肪取代基可以调整其自身的构型, 以便使其与环糊精空腔的van der Waals作用达到最优. 与之相反, 平面结构的芳香取代基由于其自身的刚性, 不能完全依赖与环糊精空腔的van der Waals作用, 必须在很大程度上依靠连接环糊精与取代基之间的共价键的角度、长度以及支点原子来进行调整. 以上这些结果表明, 通过改变不同的支点杂原子是有可能设计得到我们预期的超分子结构的.

## 2.2 修饰环糊精 **1** 在溶液中的自组装

二维核磁共振是研究修饰环糊精构象的一个重要方法, 因为如果环糊精空腔质子和取代基质子之间的空间距离小于 0.4 nm, 那么在NOESY或ROESY光谱中就会出现NOE相关峰, 且其强度与质子间的距离有关<sup>[19]</sup>. 一般情况下, 单修饰环糊精的包结

图 4 修饰环糊精 **1** 的三维螺旋柱状超分子结构表 2 单修饰 $\beta$ -环糊精 **1**~**4** 的晶体比较数据

| 晶体       | 晶系 | 空间群          | 支点原子 | 螺旋轴 | 七边形共面性/nm | 芳环和七边形二面角/(°) |
|----------|----|--------------|------|-----|-----------|---------------|
| <b>1</b> | 正交 | $P2_12_12_1$ | O    | 二重  | 0.010     | 119.1         |
| <b>2</b> | 正交 | $P2_12_12_1$ | N    | 二重  | 0.013     | 117.4         |
| <b>3</b> | 正方 | $P4_12_12_1$ | Se   | 四重  | 0.006     | 51.6          |
| <b>4</b> | 正方 | $P4_12_12_1$ | S    | 四重  | 0.021     | 53.0          |

或自包结行为在固态和液态中是不同的,因为在溶液中溶质-溶剂相互作用常常会扰动取代基和环糊精之间的多种弱相互作用.为了研究修饰环糊精 **1** 在溶液中的构象特征,我们进行了 **1** 在  $D_2O$  中的二维核磁实验.

图 5(a)是化合物 **1** 的 ROESY 谱图,从图中可以看到,  $\beta$ -环糊精的 H3/H5 质子和苯环质子之间显示了清晰的 NOE 相关峰,证明芳香取代基包结进入了  $\beta$ -环糊精的空腔.进一步, H3/H5 质子和苯环的  $H_o/H_p$

质子给出的较强的相关(峰 A 和峰 B)以及 H3/H5 质子和  $H_m$  质子给出的相对弱的相关(峰 C 和峰 D)表明化合物 **1** 的芳香取代基是由次面包结进入  $\beta$ -环糊精的空腔,形成类似于晶体的头对尾式的包结结构.根据这些结果,图 5(b)给出了一个可能的包结模式.

在水溶液中,以 S 原子作为支点原子的单修饰  $\beta$ -环糊精 **4** 通过分子间相互作用形成类似于晶体结构的二聚体或者更高级的超分子结构<sup>[16]</sup>.相反,修饰  $\beta$ -环糊精 **2**<sup>[11]</sup>和 **3**<sup>[10]</sup>在溶液中则形成了自包结配合物,

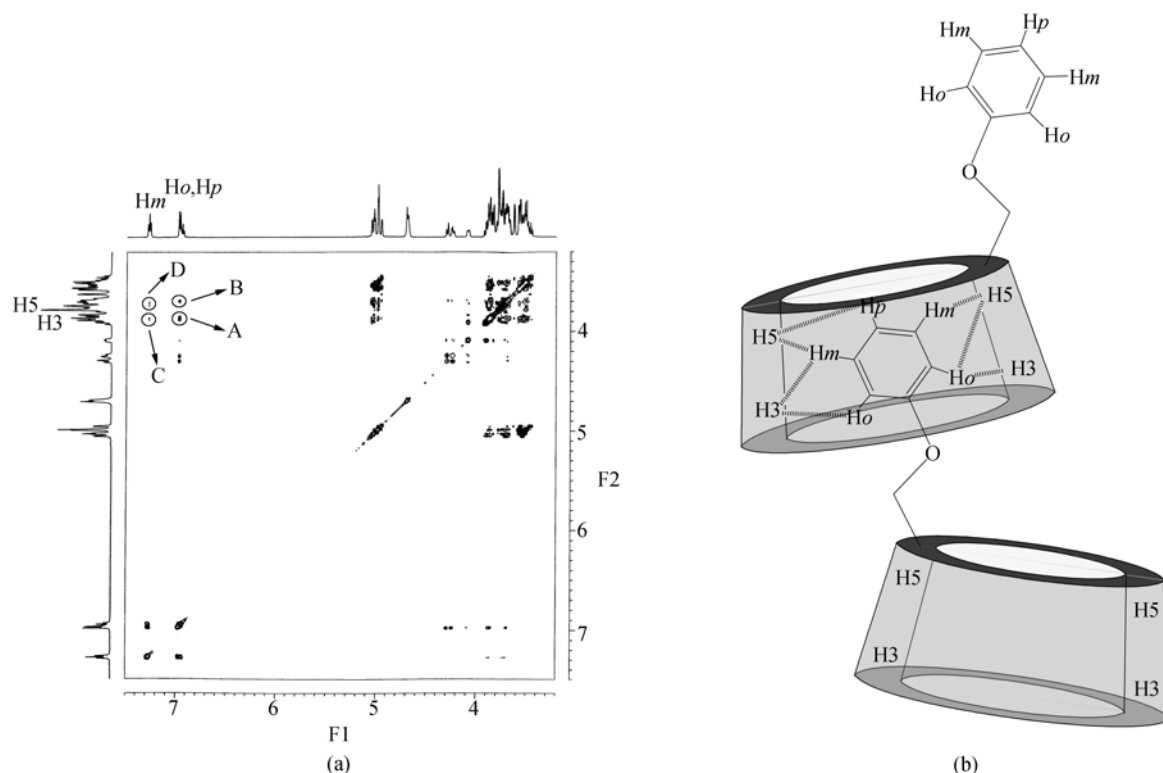


图5

(a) 修饰环糊精 **1** ( $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 在  $\text{D}_2\text{O}$  中在 293.2 K 下的  $^1\text{H}$  ROESY 谱图(600 MHz), 混和时间是 200 ms, (b) **1** 在水溶液中可能的构象

其芳香取代基浅浅地包结进入到自身的环糊精空腔。当然, 修饰环糊精 **1~4** 在溶液中构象的差异也主要归因于支点杂原子的不同。

定量地研究修饰环糊精在溶液中的聚集稳定性是非常有意义的, 因为它不仅涉及到修饰环糊精在固态中聚集结构的形成, 而且也如何设计特定的结构单元构筑超分子组装体打下基础。因此, 我们运用核磁滴定的方法进一步研究了修饰环糊精 **1** 在  $\text{D}_2\text{O}$  中在 293.2 K 下的自组装行为, 并通过下面的公式(1)计算得到了 **1** 的表观自聚集常数 ( $K_a$ )<sup>[10,20]</sup>:

$$\ln(\delta_{\text{mon}} - \delta_{\text{obs}})C_{\text{tot}} = n \ln(\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{agg}})C_{\text{tot}} + \ln K_a + \ln n - (n-1) \ln(\delta_{\text{mon}} - \delta_{\text{agg}}), \quad (1)$$

其中  $C_{\text{tot}}$  是指修饰环糊精 **1** 的总浓度,  $\delta_{\text{obs}}$  指观测到的化学位移,  $\delta_{\text{mon}}$  和  $\delta_{\text{agg}}$  分别指单体和聚集体的化学位移。在目前的实验条件下, 我们得到的聚集数是  $n=2$ 。这样,

由公式(1)可以得到单体-聚集体公式(2)<sup>[21]</sup>:

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{dim}} + \{(\delta_{\text{mon}} - \delta_{\text{dim}}) [-1 + (1 + 8K_a C_{\text{tot}})^{1/2}] / (4K_a C_{\text{tot}})\}. \quad (2)$$

为了方便作图, 公式(2)可以转变为公式(3):

$$\begin{aligned} \delta_{\text{obs}} &= \delta_{\text{mon}} + f_{\text{dim}}(\delta_{\text{dim}} - \delta_{\text{mon}}) \\ &= \delta_{\text{mon}} + (\delta_{\text{dim}} - \delta_{\text{mon}}) \frac{(1 + 8K_a C_{\text{tot}})^{1/2} - 1}{(1 + 8K_a C_{\text{tot}})^{1/2} + 1}. \end{aligned} \quad (3)$$

将 **1** 在不同浓度下的化学位移对浓度作图并使用上面的公式进行拟合, 可以得到表观自聚集常数 ( $K_a$ ) 和相应的参数(图6)。实验过程是将 **1** 的  $1.08 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{D}_2\text{O}$  溶液次序稀释, 最终浓度为  $0.11 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 记录修饰环糊精芳香取代基间位质子(Hm)在各个浓度下的化学位移。最后计算得到的表观自聚集常数( $K_a$ )是  $240 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ , 可以表明在检测的浓度范围内修饰环糊精 **1** 能够形成二聚体。核磁滴定实验研究结果揭示了修饰环糊精 **1** 的二聚作用是形成

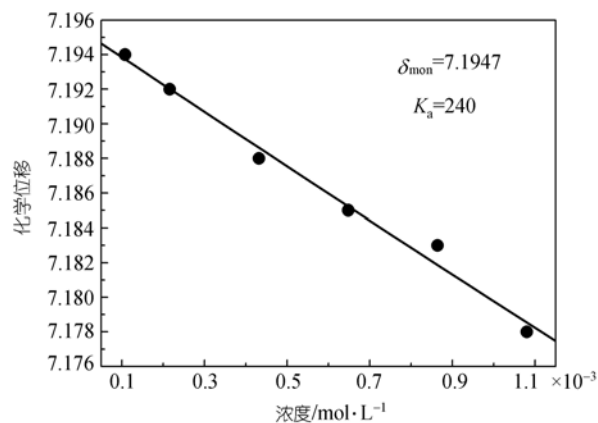


图 6 修饰环糊精 **1** 在不同浓度下的核磁位移对浓度作图  
黑点代表实验数据, 实线代表基于公式(3)拟合得到的结果

线性聚合超分子的一个关键步骤。

### 3 结论

通过对苯基修饰β-环糊精 **1~4** 在液态和固态中的比较研究, 揭示了拥有不同支点杂原子(O, N, Se 和 S)的苯基修饰β-环糊精形成螺旋柱状通道式超分子结构的机制和控制因素。晶体学研究显示该类芳香基修饰β-环糊精能够形成头对尾式的、带有二重或四重螺旋轴的超级结构。液态研究结果表明, 修饰β-环糊精 **1~4** 拥有不同的包结行为, 其中 **2** 和 **3** 给出了自包结模型, **1** 和 **4** 则形成了二聚体或更高级的超分子结构。这些实验结果和经验规则有利于我们从整体上理解超分子自组装行为, 对于设计各种超分子自组装功能材料具有重要意义。

### 参 考 文 献

- Lehn J M. Supramolecular chemistry: concepts and perspectives. Weinheim: VCH, 1995
- Harada A. Cyclodextrin-based molecular machines. *Acc Chem Res*, 2001, 34(6): 456~464[DOI]
- Khan A R, Forgo P, Stine K J, et al. Methods for selective modifications of cyclodextrins. *Chem Rev*, 1998, 98(5): 1977~1996[DOI]
- 宋乐新, 孟庆金, 游效曾. 环糊精和环糊精包合物. *无机化学学报*, 1997, 13(4): 368~374
- Harata K. Structural aspects of stereodifferentiation in the solid state. *Chem Rev*, 1998, 98(5): 1803~1827[DOI]
- Harata K, Takenaka Y, Yoshida N. Crystal structures of 6-deoxy-6-monosubstituted β-cyclodextrins. Substituted-regulated one-dimensional arrays of macrocycles. *J Chem Soc, Perkin Trans 2*, 2001, (9): 1667~1673
- Harata K, Rao C T, Pitha J. Crystal structure of 6-O-[(R)-2-hydroxypropyl]cyclomaltoheptaose and 6-O-[(S)-2-hydroxypropyl]cyclomaltoheptaose. *Carbohydr Res*, 1993, 247: 83~98[DOI]
- Shen X J, Chen H L, Yu F, et al. A new type of [2] and [3]pseudorotaxane composed of β-cyclodextrin and bisimidazolyl compounds. *Tetrahedron Lett*, 2004, 45(36): 6813~6817[DOI]
- 马世坤, 王瑾铃, 李爱秀, 等. β-环糊精与对苯二酚包合物的合成与晶体结构. *科学通报*, 2000, 45(13): 1383~1386[摘要][PDF]
- Liu Y, Fan Z, Zhang H Y, et al. Supramolecular self-assemblies of β-cyclodextrins with aromatic tethers: factors governing the helical columnar versus linear channel superstructures. *J Org Chem*, 2003, 68(22): 8345~8352
- Liu Y, You C C, Zhang M, et al. Molecular interpenetration within the columnar structure of crystalline anilino-β-cyclodextrin. *Org Lett*, 2000, 2(18): 2761~2763
- 樊志, 赵彦利, 刘育. 单[6-氧-6-(4-羧基苯)]-β-环糊精在溶液和固态中的分子自组装行为. *科学通报*, 2003, 48(14): 1495~1498[摘要][PDF]
- 赵彦利, 刘育. β-环糊精和α-氨基吡啶包结配合物及其自组装行为. *中国科学, B辑*, 2004, 34(1): 68~73[摘要]
- Mentzafos D, Terzis A, Coleman A W, et al. The crystal structure of 6<sup>l</sup>-(6-aminohexyl)amino-6<sup>l</sup>-deoxycyclomaltoheptaose. *Carbohydr Res*, 1996, 282: 125~135[DOI]
- Hirotsu K, Higuchi T, Fujita K, et al. Polymeric inclusion compound derived from β-cyclodextrin. *J Org Chem*, 1982, 47(6): 1143~1144[DOI]
- Kamitori S, Hirotsu K, Higuchi T, et al. Structural study of monosubstituted β-cyclodextrins. Crystal structures of phenylthio-β-cyclodextrin and phenylsulphonyl-β-cyclodextrin and spectroscopic study of related compounds in aqueous solution. *J Chem Soc, Perkin Trans 2*, 1987, (1): 7~14
- Petter R C, Salek J S, Sikorski C T, et al. Cooperative binding by aggregated mono-6-(alkylamino)-β-cyclodextrins. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(10): 3860~3868[DOI]
- Liu Y, Yang E C, Yang Y W, et al. Thermodynamics of the molecular and chiral recognition of cycloalkanols and camphor by modified β-cyclodextrins possessing simple aromatic tethers. *J Org Chem*, 2004, 69(1): 173~180[DOI]
- Schneider H J, Hacker F, Rüdiger V, et al. NMR studies of cyclodextrins and cyclodextrin complexes. *Chem Rev*, 1998, 98(5): 1755~1785[DOI]
- Park J W, Song H E, Lee S Y. Facile dimerization and circular dichroism characteristics of 6-O-(2-sulfonato-6-naphthyl)-β-cyclodextrin. *J Phys Chem B*, 2002, 106(20): 5177~5183[DOI]
- Brewster R E, Shuker S B. Molecular recognition in methanol: the first example of hydrogen-bond-mediated self-association of a calix[4]arene in polar, protic solvent. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(27): 7902~7903[DOI]