

• 研究简报 •

不同电荷基团修饰环糊精与离子型表面活性剂的键合行为研究

孙焕泉^a 刘敏^b 张瀛溟^b 曹绪龙^c 崔晓红^c
石静^c 陈湧^b 刘育^{*b}

(^a中国石化胜利油田分公司 东营 257000)

(^b南开大学化学系 元素有机化学国家重点实验室 天津 300071)

(^c中国石化胜利油田分公司地质科学研究院 东营 257015)

摘要 采用紫外-可见光谱和荧光光谱滴定的方法测定了单(6-脱氧-6-苯胺)- β -环糊精(1)、单(6-脱氧-6-乙二胺)- β -环糊精(2)和单[6-氧-(4-苯甲酸)]- β -环糊精(3)在磷酸缓冲溶液中分别与阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)和阳离子表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵(DTAC)包结配位的稳定常数,并通过二维核磁等手段研究了主-客体之间的键合模式.结果表明,在环糊精的小口端修饰带有不同电荷的取代基,引入静电相互作用的识别位点,能够有效地改变环糊精对于离子型表面活性剂的键合能力,从而实现主体环糊精对于客体分子的选择性识别.

关键词 环糊精; 表面活性剂; 光谱滴定

Binding Behaviours of Different Charge Groups Modified Cyclodextrins with Ionic Surfactants

Sun, Huanquan^a Liu, Min^b Zhang, Yingming^b Cao, Xulong^c Cui, Xiaohong^c
Shi, Jing^c Chen, Yong^b Liu, Yu^{*b}

(^a Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying 257000)

(^b State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

(^c Geological Scientific Research Institute of Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying 257015)

Abstract The complex stability constants for the inclusion complexation of mono-(6-anilino-6-deoxy)- β -cyclodextrin (1), mono-(6-ethylenediamino-6-deoxy)- β -cyclodextrin (2) and mono-[6-O-(4-carboxyl-phenyl)]- β -cyclodextrin (3) with anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) and cationic surfactant dodecyl trimethyl ammonium bromine (DTAC) were determined by means of fluorescence and UV-Vis titrations in phosphate buffer solution, and their binding modes were investigated by 2D NMR spectroscopy. These results indicate that the introduction of different charge groups on the primary face of cyclodextrins can effectively change the binding abilities of the modified cyclodextrins towards ionic surfactants, and a high selectivity is achieved through the electrostatic interaction between host and guest compounds.

Keywords cyclodextrin; surfactant; spectral titration

环糊精(cyclodextrins)是淀粉经环糊精葡萄糖基转移酶催化降解得到的、由D-吡喃葡萄糖通过 α -1,4-糖苷键首尾相连形成的半天然化合物. 最常见的 α -、 β -和 γ -

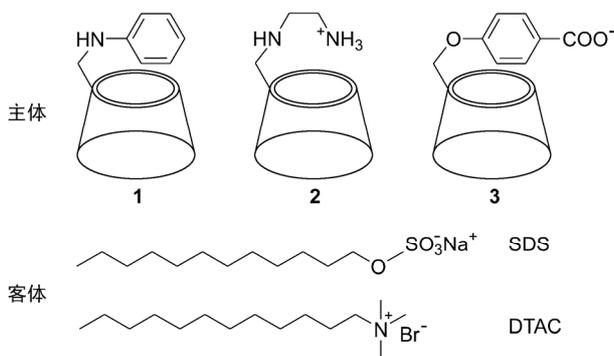
环糊精分别由6, 7和8个葡萄糖单元构成, 环糊精及其衍生物分子识别与组装是超分子化学的一个重要分支^[1-3]. 另一方面, 表面活性剂因其在工业生产和生活

* E-mail: yuliu@nankai.edu.cn; Tel. & Fax: 022-23503625.

Received October 14, 2010; revised December 1, 2010; accepted December 31, 2010.

国家重大专项(No. 2008ZX05011)资助项目.

等方面的大量应用, 一直受到人们的关注^[4]. 因此, 环糊精与表面活性剂相互作用的研究成为当前超分子化学的一个热点领域^[5-8]. 目前基于环糊精和表面活性剂的研究主要集中在天然环糊精上, 化学修饰环糊精和表面活性剂键合行为的研究报道并不多见^[9]. 经化学修饰后的环糊精相比于天然环糊精显示出更高的分子键合能力和选择性. 利用环糊精侧臂上的修饰基团与包结在环糊精空腔内的离子型表面活性剂头基之间的静电相互作用, 可以扩展主体环糊精的分子选择性和对客体的识别能力^[10]. 在目前的研究工作中, 我们合成了三种不同电荷基团修饰的 β -环糊精衍生物, 并系统研究了它们与不同类型的离子型表面活性剂之间的键合能力和选择性, 并从疏水和静电相互作用等方面讨论了修饰环糊精侧臂上的不同取代基对于形成超分子包结配合物的影响, 进而推断出上述三种主体环糊精与客体表面活性剂在水溶液中的构型(Scheme 1).



Scheme 1

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

β -环糊精购于日本 Wako, 重结晶三次后真空干燥(95 °C, 12 h)以备用. 单(6-脱氧-6-苯胺)- β -环糊精(**1**)^[11]、单(6-脱氧-6-乙二胺)- β -环糊精(**2**)^[12]和单[6-氧-(4-苯甲酸)]- β -环糊精(**3**)^[13]均按文献方法合成. 罗丹明 B (RhB)、十二烷基硫酸钠(SDS)均为分析纯试剂, 购于天津科锐试剂公司. 十二烷基三甲基溴化铵(DTAC)购于百灵威科技有限公司.

Shimadzu UV-2401PC 紫外-可见光谱仪, 采用普通石英样品池(光程 10 mm), 以 PTC-348WI 恒温器控制温度为(25.0 \pm 0.1) °C; Varian Cary Eclipse 荧光光谱仪, 采用 10 mm \times 10 mm \times 40 mm 石英池, 光谱测定以 Single Cell Peltier Accessory 恒温器控制温度为(25.0 \pm 0.1) °C; Varian Mercury400 核磁谱仪; pH 7.2 的 Na₂HPO₄-NaH₂PO₄ 缓冲溶液(0.1 mol/L)以去离子水配制. 在 pH=7.2 条件下, **1** 为中性分子^[14], **2** 中的氨基质子化以阳离子

形式存在^[15], **3** 以阴离子形式存在^[16].

1.2 方法

采用紫外-可见光谱滴定法, 固定含有生色团的主体浓度, 其紫外吸收强度会随着客体表面活性剂浓度改变而改变, 通过这种光谱变化来计算主-客体包结配位的稳定常数. 在实验中, 首先通过等物质的量连续变化法(Job's 方法)测定主-客体包结配位的化学计量比, 然后根据非线性最小二乘法拟合公式计算包结配位的稳定常数. 实验中所采用的表面活性剂浓度均在 5.0×10^{-4} mol/L 以下, 由此可以推断在实验中客体表面活性剂均以单体形式存在^[17]; 对于主体 **2**, 用 RhB 作为光谱探针, 用竞争包结的方法测定主-客体包结配位常数^[18], 具体方法是先通过荧光光谱滴定法测定竞争试剂 RhB 与主体 **2** 形成配合物的稳定常数(K), 然后固定 RhB 和主体环糊精的浓度, 改变客体表面活性剂浓度, 通过 RhB 在 582 nm 处的荧光强度变化, 计算出主体环糊精与表面活性剂形成包结配合物的稳定常数.

2 结果与讨论

2.1 主-客体包结配位的化学计量比

在 pH 7.2 的磷酸缓冲溶液中固定主体 H 和客体 G 的总浓度(5.0×10^{-5} mol/L)不变, 连续改变两组分的比例, 测量各组混合液的吸光度与相同条件下主体自身吸光度的差值 ΔA , 以 ΔA 对任一组分的摩尔分数作图, 可以得到主-客体包结配位的化学计量比. 以主体 **1** 和 SDS 的作用为例, 由图 1 可以看出 Job's 曲线的最大值出现在主体 **1** 的摩尔分数为 0.5 处, 表明主-客体间包结配位的化学计量比为 1:1, 这与文献报道的结果一致^[19].

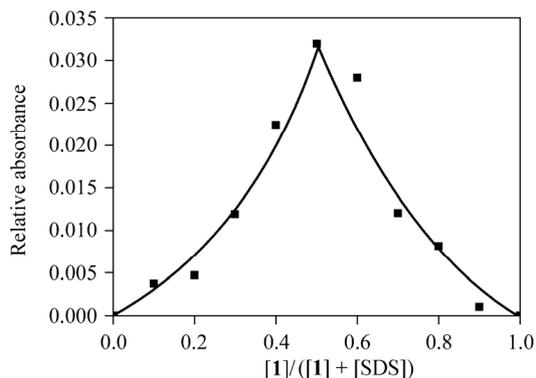


图 1 磷酸缓冲溶液(0.1 mol/L, pH 7.2)中主体 **1** 与 SDS 包结配位的 Job's 曲线 (242 nm, [1]+[SDS]= 5.0×10^{-5} mol/L)

Figure 1 Job's plot of **1**/SDS system in NaH₂PO₄-Na₂HPO₄ buffer solution (0.1 mol/L, pH 7.2) (242 nm, [1]+[SDS]= 5.0×10^{-5} mol/L)

2.3 环糊精主体与表面活性剂客体稳定常数的测定

2.3.1 紫外光谱研究

我们通过紫外光谱滴定实验定量地研究了主体环糊精 **1** 和 **2** 与客体表面活性剂之间的键合行为. 随着客体表面活性剂 DTAC 的加入, 主体环糊精 **1** 在 242 nm 处的紫外吸收强度逐渐上升(如图 2 所示).

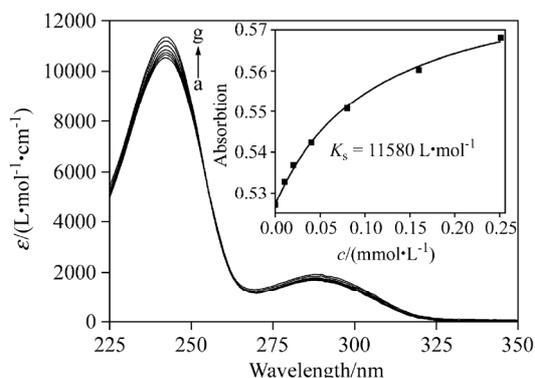


图 2 磷酸缓冲溶液(0.1 mol/L, pH 7.2)中主体 **1** 随 DTAC ($0 \sim 2.4 \times 10^{-4}$ mol/L) 的不断加入其紫外光谱的变化

Figure 2 UV/Vis spectral changes of **1** (5.0×10^{-5} mol/L) upon addition of DTAC ($0 \sim 2.4 \times 10^{-4}$ mol/L) in $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ buffer solution (0.1 mol/L, pH 7.2) at 25 °C

Inset: Least-squares curve-fitting analyses of the absorption intensity (at 242 nm) to calculate the complex stability constant (K_s) of **1**/DTAC system. a: 5.0×10^{-5} mol/L host **1**; b: a + 1.0×10^{-5} mol/L DTAC; c: a + 2.0×10^{-5} mol/L DTAC; d: a + 4.0×10^{-5} mol/L DTAC; e: a + 8.0×10^{-5} mol/L DTAC; f: a + 1.6×10^{-4} mol/L DTAC; g: a + 2.4×10^{-4} mol/L DTAC

通过 Job's 曲线可得主体环糊精与客体在水溶液中形成化学计量比为 1 : 1 的配合物, 根据非线性最小二乘法拟合公式(1)可以计算出主体 **1** 与 DTAC 包结配位的稳定常数(K_s), 如图 2 插图所示.

其中 $[H]_0$, $[G]_0$, ΔA , $\Delta \epsilon$ 分别为主体的初始浓度、客体的初始浓度、加入客体后主体的吸光度变化值及加入客

$$\Delta A = \frac{\Delta \epsilon ([H]_0 + [G]_0 + K_s) - \sqrt{(\Delta \epsilon)^2 ([H]_0 + [G]_0 + K_s)^2 - 4(\Delta \epsilon)^2 [H]_0 [G]_0}}{2} \quad (1)$$

表 1 磷酸缓冲溶液(0.1 mol/L, pH 7.2)中环糊精 **1**~**3** 与表面活性剂客体分子 1 : 1 键合时的配位稳定常数(K_s)和 Gibbs 自由能变化($-\Delta G^\circ$)

Table 1 Complex stability constant (K_s) and Gibbs free energy change ($-\Delta G^\circ$) for 1 : 1 inclusion complexation of host compounds **1**~**3** with surfactant guests in $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ buffer solution (0.1 mol/L, pH 7.2) at 25 °C

Guests	Host	$K_s/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	$-\Delta G^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg K_s$
DTAC	1	11580	23.19	4.06
	2	8450	22.41	3.93
	3	33640	25.84	4.53
SDS	1	11180	23.88	4.05
	2	46270	26.63	4.67
	3	31780	25.70	4.50

体后主体的摩尔吸光系数变化值. 采用此方法测得的环糊精与表面活性剂客体分子的配位稳定常数(K_s)及相应的自由能变化(ΔG°), 如表 1 所示^[20,21]. 主体环糊精 **1** 和 DTAC 的键合常数(K_s)以及相应的 Gibbs 自由能变($-\Delta G^\circ$)分别为 $11580 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $23.19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 主体 **2** 和 DTAC 键合的键合常数(K_s)以及相应的 Gibbs 自由能变($-\Delta G^\circ$)分别为 $8450 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $22.41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 然而主体 **3** 同客体 DTAC 键合的键合常数(K_s), 以及相应的 Gibbs 自由能变($-\Delta G^\circ$)增加到 $33640 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $25.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 同主体 **1, 2** 相比, 主体 **3** 对于阳离子表面活性剂的扩展键合能力是由于主体 **3** 的苯甲酸基团在 pH = 7.2 的磷酸缓冲溶液中带有负电荷, 引入了静电吸引的识别位点, 提高了主-客体之间的键合配位能力.

2.3.2 荧光光谱研究

由于主体环糊精 **2** 不含有生色团, 本文采用竞争包结法测定了主体 **2** 与客体包结配位的稳定常数. 因为 RhB 与环糊精键合能力适中, 且其在环糊精空腔内外荧光较强, 因此选择 RhB 分子作为荧光探针.

通过荧光光谱滴定法测得竞争试剂 RhB 与主体 **2** 形成配合物的稳定常数(K)为 $7379 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ (图 3A). 固定主体环糊精和探针 RhB 的浓度分别为 2.0×10^{-4} 和 1.0×10^{-6} mol/L (二者键合 95% 以上), 向环糊精/RhB 体系中加入不同浓度的表面活性剂. 图 3B 给出了主体 **2** 与 RhB 的混合体系中加入 DTAC 的荧光光谱, 则主-客体的键合常数 K_s 可通过文献方法^[22]计算. 采用此方法获得的环糊精主体与表面活性剂的包结配位稳定常数(K_s)和相应的自由能变化(ΔG°), 如表 1 所示. 在控制实验中, 固定 RhB 的浓度, 向溶液中加入一定浓度的表面活性剂. RhB 在 582 nm 处的荧光强度基本无变化, 说明在一定浓度范围内 RhB 与客体表面活性剂之间没有相互作用.

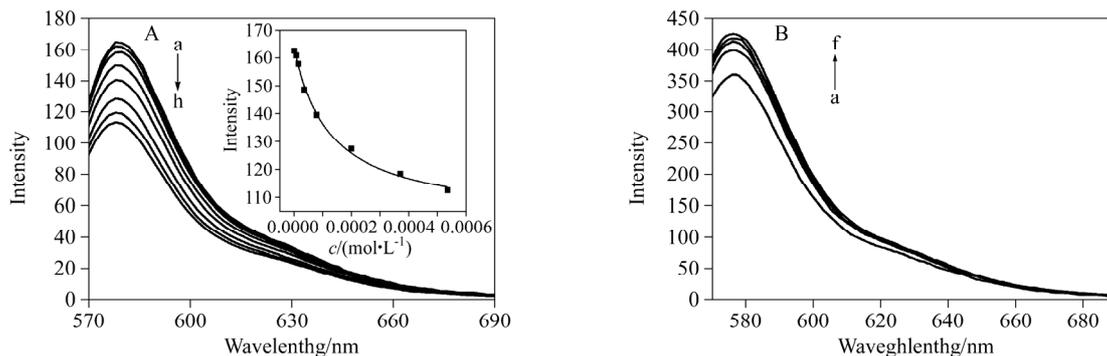


图3 (A)磷酸缓冲溶液(0.1 mol/L, pH=7.2)中 RhB 随主体 2 ($0\sim 2.5\times 10^{-4}$ mol/L)的不断加入其荧光光谱的变化和非线性最小二乘拟合曲线的到主体 2 与 DTAC 的键合常数; (B)当体系中含有主体 2 (2.0×10^{-4} mol/L)时, 磷酸缓冲溶液(0.1 mol/L, pH 7.2)中 RhB (1.0×10^{-6} mol/L)随 DTAC ($0\sim 2.5\times 10^{-4}$ mol/L)的不断加入其荧光光谱的变化

Figure 3 (A) Fluorescence changes of RhB (1×10^{-6} mol/L) upon addition of 2 ($0\sim 2.5\times 10^{-4}$ mol/L) in $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ buffer solution (pH 7.2) at 25 °C; (B) Fluorescence changes of RhB (1.0×10^{-6} mol/L) upon addition of DTAC ($0\sim 2.5\times 10^{-4}$ mol/L) in the presence of 2 (2.0×10^{-4} mol/L) in $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ buffer solution (pH=7.2) at 25 °C

Inset: Least-squares curve-fitting analyses of the fluorescence intensity (at 582 nm) to calculate the complex stability constant (K_s) of 2/DTAC system. (A) a: 1.0×10^{-6} mol/L RhB; b: $a+2.0\times 10^{-6}$ mol/L host 2; c: $a+5.0\times 10^{-6}$ mol/L host 2; d: $a+5.0\times 10^{-5}$ mol/L host 2; e: $a+1.0\times 10^{-4}$ mol/L host 2; f: $a+2.0\times 10^{-4}$ mol/L host 2; g: $a+3.5\times 10^{-4}$ mol/L host 2; h: $a+5.5\times 10^{-4}$ mol/L host 2. (B) a: 2.0×10^{-4} mol/L host 2+ 1.0×10^{-6} mol/L RhB; b: $a+0.5\times 10^{-4}$ mol/L DTAC; c: $a+1.0\times 10^{-4}$ mol/L DTAC; d: $a+1.5\times 10^{-4}$ mol/L DTAC; e: $a+2.5\times 10^{-4}$ mol/L DTAC; f: 1.0×10^{-6} mol/L RhB

2.4 键合模式

本文采用二维核磁方法研究了环糊精主体与表面活性剂客体之间的键合模式. 图 4-A1 为主体 2 和客体 SDS 包结配位的 ROESY 谱图, 从图中可以看到峰 A, B 对应于环糊精空腔内的 3 位氢与 SDS 的 1 位甲基氢的 NOE 相关, 峰 C 对应于环糊精空腔内 5 位和 6 位氢与 SDS 的 11 位氢的 NOE 相关. 峰 D 为环糊精空腔与表面活性剂链上的 NOE 相关. 由此, 可以推断出 SDS 包结进入了环糊精空腔, 且其头基位于环糊精的小口端. 其键合模式如图 4-B1 所示.

图 4-A2 为主体 2 与 DTAC 包结配位的 ROESY 谱图, 从图中可以看到峰 A 对应于环糊精空腔内的 3 位氢与 DTAC 的 1 位甲基氢的 NOE 相关, 峰 B 对应于环糊精空腔内 5 位与 DTAC 的 11 位氢的 NOE 相关. 峰 C 为环糊精空腔 1 位氢与表面活性剂氮甲基上氢的相关, 由此, 可以推断 DTAC 包结进入了环糊精空腔, 且其头基由于静电排斥弯向环糊精外侧. 其键合模式如图 4-B2 所示.

图 4-A3 为主体 1 与 SDS 包结配位的 ROESY 谱图, 从图中可以看到峰 A 对应于环糊精的苯环侧臂上的氢与 SDS 上 1 位甲基氢的 NOE 相关, 峰 B 对应于环糊精的苯环侧臂上的氢与 SDS 的链上的氢的 NOE 相关. 峰 C 为环糊精空腔氢与表面活性剂链上氢的相关, 表明表面活性剂链进入了环糊精空腔, 峰 D 为环糊精的苯环侧臂氢与环糊精相关. 在本文工作中, 主体对于 SDS 的包结并没有使主体 1 的苯环侧臂完全从 β -环糊精的空腔驱逐出来, 而是从空腔的中部来到小口端的端口区域, 由此推断其键合模式如图 4-B3 所示.

2.5 结果与讨论

环糊精的空腔具有疏水性, 在与客体分子包结配位时, 主-客体之间疏水作用和范德华力对主-客体之间的包结配位常数和选择性具有重要影响, 这两个作用力的强度主要由客体尺寸、形状、疏水性以及与环糊精匹配的程度决定. 另外, 拥有电荷中心的修饰环糊精衍生物, 取代基团可以与合适客体分子产生静电相互作用, 使主-客体间在范德华力和疏水相互作用的基础上增加新的识别点, 而在特定情况下这种经典作用力可以提升为配合物形成的主要驱动力, 从而产生特殊的分子识别效果. 胺基修饰环糊精在一定 pH 值范围内可以质子化^[15], 从而带有正电荷, 由于存在静电相互作用, 在某种程度上增强了所形成包结配合物的稳定性.

如图 5 所示, 在 pH 7.2 条件下, 主体 1 侧链上的氮原子没有被质子化^[14], 整体分子呈现中性, 对客体 DTAC 和 SDS 键合的驱动力均来源于疏水作用、氢键和脱溶剂化等弱相互作用, 因此主体 1 对两种客体分子的选择性并不明显, 键合常数均在 $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右; 当键合带有负电的客体 SDS 时, 由于主体 2 上的氮原子由于质子化而带上正电荷, 主客体之间存在上述弱相互作用的同时, 还会产生的静电吸引力, 这种协同作用使二者之间的键合能力明显增强, 键合常数达到 $4.6\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$; 相反, 当键合带有正电荷的客体分子 DTAC 时, 由于存在静电排斥作用, 与主体 1 相比, 键合能力明显减弱. 因此, 主体 2 对两种客体分子表现出了明显的选择性. 由于主体 3 侧链上的羧基没有质子化, 即以 COO^- 离子形式存在, 当键合带有正电荷的客体分子

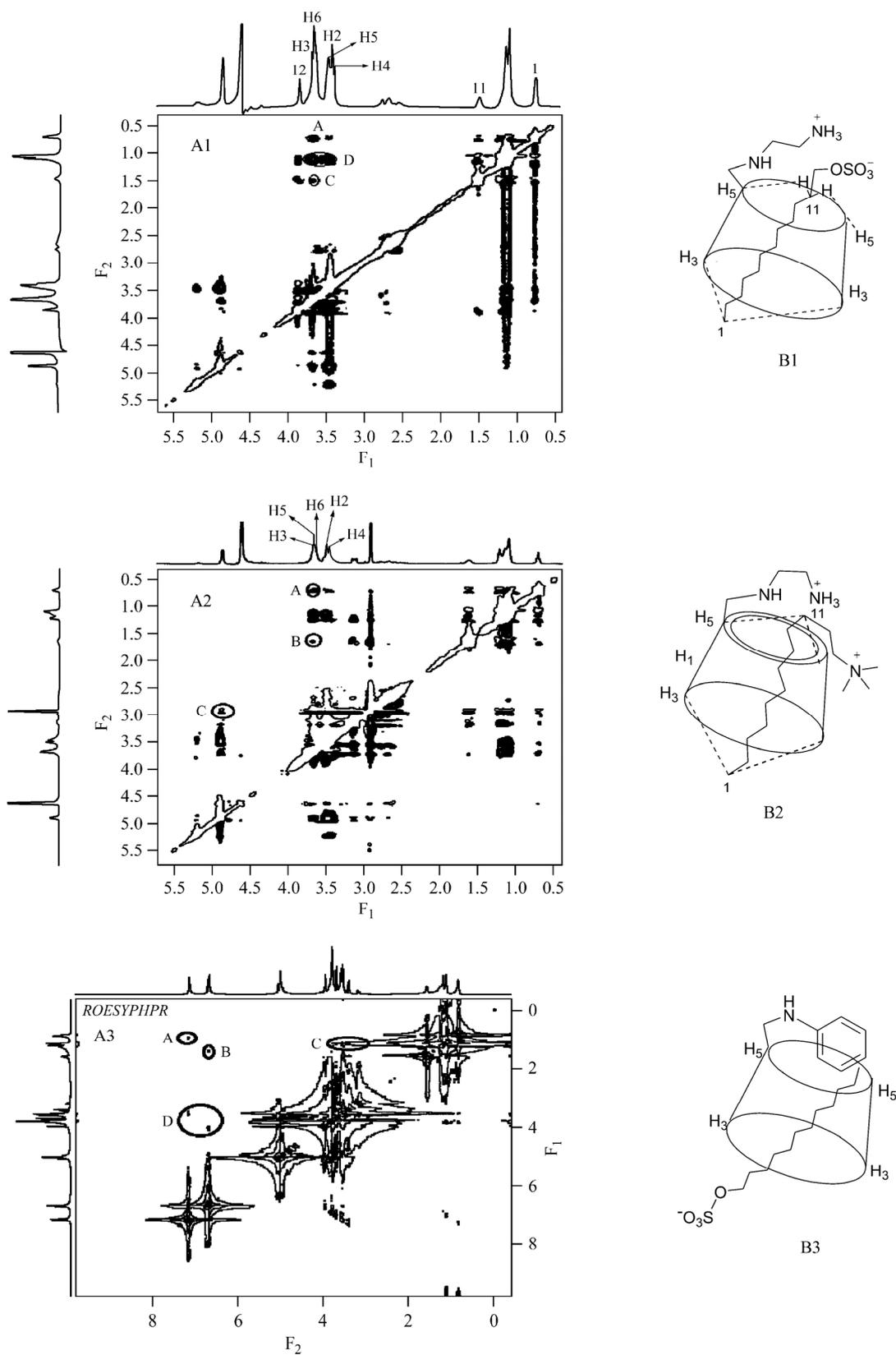


图4 (A)主体 (5.0×10^{-5} mol/L)与客体(5.0×10^{-5} mol/L)的包结配合物在25 °C下的ROESY谱图(溶剂: D₂O); (B)包结配合物可能的构型

Figure 4 (A) ROESY spectrum of host/guest complex in D₂O (5.0×10^{-5} mol/L); (B) possible binding mode

DTAC 时, 由于静电吸引作用, 与主体 **1** 和 **2** 相比, 键合能力明显增强. 这里需要指出的是, 主体分子 **3** 与 SDS 也表现出相对较强的键合, 而并未像主体 **2** 因静电排斥作用而给出弱的键合. 从二维核磁实验可以看出, 主体 **2** 的修饰基团乙二胺被客体分子完全顶出环糊精空腔, 客体穿过空腔; 而主体 **3** 对于客体分子的包结并没有使主体 **3** 的苯甲酸修饰基团完全从 β -环糊精的空腔内驱逐出来, 而是从空腔的中部来到小口端的端口区域^[11]. 因此, 带有负电荷的主体分子 **3** 在包结带有正电荷的表面活性剂 DTAC 时正负电荷的相互吸引虽然对于键合起到了促进作用, 但另一方面环糊精的空腔不利于包结带有正电荷的客体分子^[23,24]. 而主体分子 **3** 在包结带有负电荷的表面活性剂 SDS 时虽然主客体的负电荷之间的静电排斥不利于键合, 但环糊精的空腔更倾向于包结带有负电荷的客体分子^[24]. 基于这两种因素的影响, 主体分子 **3** 虽然带有负电荷, 但在包结带有不同电性的表面活性剂时并不能像带有正电荷的主体分子 **2** 一样体现出好的客体选择性.

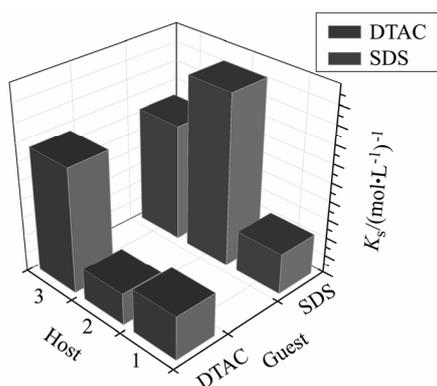


图5 在 298.15 K 磷酸缓冲溶液中主体环糊精 **1**~**3** 与客体分子形成包结配合物的配位稳定常数(K_s)

Figure 5 Complex stability constants (K_s) of inclusion complexation of hosts **1**~**3** with guest molecules in NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 buffer solution (pH 7.2) at 25 °C

3 结论

本文通过紫外-可见光谱、荧光光谱和二维核磁等手段, 系统研究了 pH 7.2 条件下不同电荷基团修饰 β -环糊精与离子型表面活性剂之间的键合行为和包结配位的稳定常数. 结果表明, 通过引入带电荷的取代基, 能够产生新的识别位点, 从而可以有效地改变环糊精对于带电荷客体的分子选择性.

References

- Brewster, M. E.; Loftsson, T. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2007**, *59*, 645.
- Chen, Y.; Liu, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 495.
- Bellia, F.; Mendola, L.-D.; Pedone, C.; Rizzarelli, E.; Saviano, M.; Vecchioa, G. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2756.
- Huang, H.; Li, L.; M, Q.; Feng, Y.-Q.; He, Z.-K. *Chin. J. Anal. Chem.* **2010**, *38*, 249 (in Chinese). (黄晖, 李丽, 马乔, 冯钰琦, 何治柯, 分析化学, **2010**, *38*, 249.)
- Zeng, J.-G.; Shi, K.-Y.; Zhang, Y.-Y.; Sun, X.-H.; Zhang, B.-L. *Chem. Commun.* **2008**, 3753.
- Zhang, H.-C.; Shen, J.; Liu, Z.-N.; Bai, Y.; An, W.; Hao, A.-Y. *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 2028.
- Xing, H.; Lin, C.-X.; Xiao, J.-X. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 1382 (in Chinese). (邢航, 林崇熙, 肖进新, 化学学报, **2008**, *66*, 1382.)
- Sun, D.-Z.; Wang, S.-B.; Wei, X.-L.; Yin, B.-L.; Li, L.-W. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1247 (in Chinese). (孙得志, 王世兵, 魏西莲, 尹宝霖, 李林尉, 化学学报, **2004**, *62*, 1247.)
- Pang, J.-Y.; Xu, G.-Y.; Bai, Y.; Zhao, T.-T. *Chem. J. Chin. Univ.* **2009**, *30*, 735 (in Chinese). (庞瑾瑜, 徐桂英, 白燕, 赵涛涛, 高等学校化学学报, **2009**, *30*, 735.)
- Liu, Y.; Cao, R.; Chen, Y.; He, J.-Y. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 1445.
- Liu, Y.; You, C.-C.; Wada, T.; Inoue, Y. *Supramol. Chem.* **2000**, *12*, 299.
- Liu, Y.; You, C.-C.; Li, B. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1281.
- Fan, Z.; Zhao, Y.-L.; Liu, Y. *Chin. Sci. Bull.* **2003**, *48*, 1535.
- Liu, Y.; You, C.-C.; Kunieda, M.; Nakamura, A.; Wada, T.; Inoue, Y. *Supramol. Chem.* **2000**, *12*, 299.
- May, B.-L.; Kean, S.-D.; Easton C.-J.; Lincoln, S.-F. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1997**, 3157.
- Rubinson, A. K. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 148.
- Bai, G.-Y.; Wang, J.-B.; Yang, G.-Y.; Han, B.-X.; Yan, H.-K. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 1103 (in Chinese). (白光月, 王金本, 杨冠英, 韩布兴, 闫海科, 化学学报, **2000**, *58*, 1103.)
- Nau, W.-M.; Ghale G.; Hennig, A.; Hüseyin, B.; Bailey, D.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11558.
- Chen, X.-M.; Yang, H.-Y.; He, P.-S. *Chin. J. Chem. Phys.* **2009**, *22*, 541.
- Yang, B.; Yang, L.-J.; Lin, J.; Chen, Y.; Liu, Y. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2009**, *64*, 149.
- Chen, Y.; Han, N.; Yang, H.; Liu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 1076 (in Chinese). (陈湧, 韩宁, 杨华, 刘育, 化学学报, **2007**, *65*, 1076.)
- Zhu, X.-S.; Sun, J.; Wu, J. *Talanta* **2007**, *72*, 237.
- Ooya, T.; Inoue, D.; Choi, H.-S.; Kobayashi, Y.; Loethen, S.; Thompson, D.-H.; Ko, Y.-H.; Kim, K.; Yui, N. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3160.
- Connors, K.-A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1325.

(Y1010141 Cheng, F.; Zheng, G.)