七元瓜环纳米腔限制环境下 2-(3-乙酰胺基-2-吡啶基)苯并咪唑的
激发态质子转移

易平贵* 阳习春 刘金 侯博 于贤勇

李筱芳 汪朝旭 郑柏树

(湖南科技大学化学化工学院 湘潭 411201)

摘要 以荧光发射光谱, ^1H NMR 谱及量子化学计算研究了 2-(3-乙酰胺基-2-吡啶基)苯并咪唑(2-3Am2PyBI)质子转移过程及其与七元瓜环超分子(CB7)的包合作用, 考察了乙酰基取代基效应及 CB7 的包合作用对 2-3Am2PyBI 质子转移过程的影响. 结果表明: 乙酰基取代促进了质子转移过程; 2-3Am2PyBI 阳离子构型更易与 CB7 发生包合作用; 在特定溶液 pH 值条件下, 摩尔比法荧光光谱实验表明超分子包合作用抑制了 2-3Am2PyBI 的激发态质子转移过程; Benesi-Hildebrand 方程拟合得到, 超分子体系的包合比为 1 : 1; ^1H NMR 测试进一步表明 2-3Am2PyBI 以苯环部分进入 CB7 的空腔, 同时, 以量化计算与荧光实验结合, 从理论与实验方面共同验证了 2-3Am2PyBI 的质子转移异构体.

关键词 质子转移; 七元瓜环; 荧光发射光谱; ^1H NMR 谱; 量化计算

Investigation of Excited-State Proton Transfer of 2-(3-Acetamido-2-pyridyl)benzimidazole in the Confined Nanocavity of Cucurbit[7]uril

Yi, Pinggui* Yang, Xichun Liu, Jin Hou, Bo Yu, Xianyong

Li, Xiaofang Wang, Zhaoxu Zheng, Baishu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201)

Abstract The interaction of 2-(3-acetamido-2-pyridyl)-benzimidazole (2-3Am2PyBI) with cucurbit[7]uril (CB7) macrocycle and the effect of inclusion on the proton transfer of 2-3Am2PyBI were studied by using emission fluorescence, ^1H NMR spectra and quantum chemical calculation. By the way, the proton transfer of the dye with and without acetyl (2-3A2PyBI) was also studied. The results indicate that the acetyl promoted the process of proton transfer of the benzimidazole and the cationic form binds with CB7 easier than the other forms of the dye. The fluorescence studying at selected pHs suggest that the proton transfer process of the dye was retarded by interacting with CB7 nanocavity and the molar ratio is host : guest = 1 : 1 analyzed by the Benesi-Hildebrand method. The dye entered into the CB7 cavity with its benzene ring was proved by the ^1H NMR titration experiment and the protonated forms were verified by the quantum calculation with fluorescence spectra.

Keywords proton transfer; cucurbit[7]uril; emission fluorescence; ^1H NMR spectra; quantum calculation

质子转移^[1]广泛存在于化学及生物体的生化反应过程中. 例如: 蛋白质及酶受体对其底物, 活性中间体识别及相互作用, 酶催化过程等都伴随了质子转移反应. 质子转移的研究对新药物的开发、生命过程的探索以及新型发光材料的研究, 都具有非常重大的意义. 自 1956

年 Weller 以质子转移解释水杨酸的 Stoke 位移^[1a], 提出质子转移的概念后, 质子转移便受到越来越多的关注. 其中以实验结合量化计算^[2]来研究质子转移是当今广泛采用的研究方法.

自 1905 年首次发现瓜环^[3]以来, 因其具有独特的疏

* E-mail: pgui@hnust.cn; Tel.: 0731-58290187; Fax: 0731-58290509

Received December 25, 2012; revised March 2, 2013; published online March 15, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21172066, 20971041), the Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (No. 11JJ2007), the Science and Technology Innovative Research Team in Higher Educational Institutions of Hunan Province (No. [2012]318-17).

国家自然科学基金(Nos. 21172066, 20971041)、湖南省自然科学基金(Nos. 10JJ4011, 11JJ2007)和湖南省高校科技创新团队支持计划(No. [2012]318-17))资助项目.

水性刚性空腔结构, 而成为现在主客体研究^[4]中主体化合物的首选. 其中七元瓜环(Scheme 1)由于合适的空腔尺寸和较高的水溶性, 非常适合大部分小分子结构的主客体作用研究. 纳米限制空腔能够容纳底物分子, 为底物分子提供了一个特殊的化学环境, 限制或抑制底物分子的某些反应过程, 为反应过程的研究提供了一种新的思路. 生物体系离子通道中的质子转移, 酶催化质子转移的隧道传输, 溶液跨膜质子运输等都是在纳米限制介质中的质子转移. 因此, 纳米空腔限制结构中的质子转移研究^[5]对于质子转移类化合物的应用以及生物体内质子转移过程的研究都具有非常重要的参考价值.

Scheme 1

苯并咪唑类化合物具有非常独特的药用及光学性能, 对质子转移类苯并咪唑化合物的质子转移研究有助于充分发掘及研究这类化合物的各方面价值和性能. 课题组^[6]对质子转移苯并咪唑化合物进行过比较充分的探索, 并对主客体作用对苯并咪唑类化合物的质子转移进行了一些初步的探索研究. 本论文在这方面研究的基础上, 探索了 2-3A2PyBI 乙酰基化后 2-3Am2PyBI (Scheme 1) 的激发态质子转移, 以荧光发射光谱, 核磁共振氢谱以及量子计算等多种分析方法对 2-3Am2PyBI 与 CB7 的包合作用及包合后的质子转移进行了全面深入的研究, 很好的解释了取代基及纳米限制空腔环境对 2-3Am2PyBI 质子转移的影响规律.

2 结果与讨论

2.1 乙酰基对质子转移的影响

图 1, 2 分别为 2-3A2PyBI 和 2-3Am2PyBI 在不同 pH 值水溶液中的荧光发射光谱. 由图可知, 2-3A2PyBI 的荧光发射峰为单峰, 该峰即为 2-3A2PyBI 激发后回到基态所发射的荧光, 这是由于激发态的 2-3A2PyBI 直接回到基态的时间要远小于质子转移的时间, 所以大部分激

发态 2-3A2PyBI 以直接发射荧光的方式回到基态. 2-3Am2PyBI 在溶液 pH 值大于 4 时呈现明显的双发射峰, 说明在此 pH 范围内 2-3Am2PyBI 激发态直接回到基态所需时间与质子转移时间接近, 质子转移现象明显. 由此可知, 2-3A2PyBI 乙酰化后, 其质子转移的速度加快, 质子转移效率提高, 乙酰化后取代基效应促进了激发态质子转移过程.

图 1 溶液 pH 值对 2-3A2PyBI (10 $\mu\text{mol/L}$) 荧光($\lambda_{\text{ex}}=346$ nm)的影响

Figure 1 Fluorescence spectra of 2-3A2PyBI (10 $\mu\text{mol/L}$) at different pH values ($\lambda_{\text{ex}}=346$ nm)

图 2 溶液 pH 值对 2-3Am2PyBI (10 $\mu\text{mol/L}$) 荧光 ($\lambda_{\text{ex}}=311$ nm) 的影响

Figure 2 Fluorescence spectra of 2-3Am2PyBI (10 $\mu\text{mol/L}$) at different pH values ($\lambda_{\text{ex}}=311$ nm)

2.2 CB7 对质子转移的影响

图 3 为不同 pH 值条件下 CB7 与 2-3Am2PyBI 主客体比为 10 : 1 时的荧光发射光谱. 从图 3 可以看出, 酸性环境中 CB7 的存在使其荧光强度明显增强(图 3), 而碱性条件下荧光强度没有明显的变化, 说明 CB7 与 2-3Am2PyBI 在酸性条件下更易发生包合作用.

图3 不同 pH 值条件下 CB7 (100 $\mu\text{mol/L}$) 的作用对 2-3Am2PyBI (10 $\mu\text{mol/L}$) 荧光光谱的影响 ($\lambda_{\text{ex}}=311\text{ nm}$)

Figure 3 Fluorescence spectra of 2-3Am2PyBI (10 $\mu\text{mol/L}$) with CB7 (100 $\mu\text{mol/L}$) at different pH values ($\lambda_{\text{ex}}=311\text{ nm}$)

图4给出了 pH=5.0 的水溶液中 CB7 浓度对 2-3Am2PyBI 荧光发射光谱的影响. 当无 CB7 存在时, 发射光谱具有双发射峰, 其中 380 nm 的峰对应其胺式构型, 505 nm 的峰对应其质子转移异构体亚胺式构型. 随着 CB7 的浓度由 $1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 增加至 $1 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$, 其短波处发射峰强度增强达 10 倍, 并伴随明显的红移, 长波处发射峰则逐渐消失. 说明增加 CB7 浓度, 2-3Am2PyBI 客体分子通过疏水作用力及偶极作用^[7], 与 CB7 的包合作用得到增强.

图4 2-3Am2PyBI (10 $\mu\text{mol/L}$) 荧光发射光谱随 CB7 浓度的变化

Figure 4 The effect of CB7 concentration on fluorescence spectra of 2-3Am2PyBI (10 $\mu\text{mol/L}$)

pH=5.0, $\lambda_{\text{ex}}=320\text{ nm}$, [CB7]/ 10^{-5} mol/L 1~8: 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10

CB7 的疏水性纳米空腔屏蔽了客体分子与溶剂分子的碰撞, 使得由溶剂碰撞产生的荧光猝灭作用减弱, 从而增强了荧光发射光谱强度. 同时, 长波处发射峰没有随包合作用发生与短波处同比例的增强, 而是随包合

作用的完全, 其发射峰完全消失. 这些说明客体分子进入瓜环纳米空腔后, 质子转移的过程受到了抑制, 2-3Am2PyBI 非质子转移体在溶液中的比例随包合作用逐渐增加, 2-3Am2PyBI 质子转移异构体所占比例则逐渐减少.

pH=3.0 时 2-3Am2PyBI 的荧光发射光谱为单发射峰(图5), 通过与后面的量子化学理论计算结果对比将证明为 2-3Am2PyBI 单体的荧光发射峰, 此条件下荧光发射波谱观察不到激发态质子转移过程. 随着 CB7 的浓度逐渐增大, 荧光强度增强 3 倍, 且其单发射峰变得更窄. 以上实验现象说明 2-3Am2PyBI 与 CB7 发生了包合作用, 2-3Am2PyBI 质子转移异构体所占的比例没有因为包合作用的进行而出现明显变化, 说明包合作用对质子转移过程没有促进作用, 支持了 pH=5.0 时的实验结果.

图5 2-3Am2PyBI (10 $\mu\text{mol/L}$) 发射光谱随 CB7 浓度的变化

Figure 5 The effect of CB7 concentration on fluorescence spectra of 2-3Am2PyBI (10 $\mu\text{mol/L}$)

pH=3.0, $\lambda_{\text{ex}}=310\text{ nm}$, [CB7]/ 10^{-5} mol/L 1~8: 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10

2.3 包合比的确定

CB7 与 2-3Am2PyBI 包合比的确定, 采用比较普遍使用且准确度较高的 Benesi-Hidebrand 方程^[8].

$$\frac{1}{I-I_0} = \frac{1}{(I'-I_0)} + \frac{1}{K(I'-I_0)[\text{CB7}]} \quad (1)$$

$$\frac{1}{I-I_0} = \frac{1}{(I'-I_0)} + \frac{1}{K(I'-I_0)[\text{CB7}]^2} \quad (2)$$

式中 I_0 为无 CB7 存在时客体溶液的短波发射峰荧光强度, I 为加入一定 CB7 后溶液的荧光强度, I' 为客体结合完全时溶液的最终荧光强度.

如按照方程(1)作图得一直线, 则主客体作用比为 1:1; 按方程(2)作图得一曲线, 则主客体作用比为 1:2. 将 pH=3.0 及 5.0 时的荧光滴定实验数据按方程(1)作图分别得到线性相关度较好的两条直线(图6), 而按

方程(2)作图分别得到两条折线(图 7), 由此可以说明, CB7 与 2-3Am2PyBI 主客体作用比为 1 : 1.

图 6 2-3Am2PyBI 与 CB7 作用的 Benesi-Hildebrand (1)图
Figure 6 Benesi-Hildebrand (1) plot of the complexation of 2-3Am2PyBI with CB7

2.4 主客体作用的 ^1H NMR 谱

为了确定 2-3Am2PyBI 与 CB7 包合的作用方式, 以氘代盐酸 DCl (20%~22%)为溶剂测定了主客体比(H : G)为 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 时的 ^1H NMR 谱(图 8). 通过谱图发现, 2-3Am2PyBI 苯环质子峰随主客体比的增大向高场移动, 而吡啶环上的质子峰则向低场发生微弱的移动. 由此可知, 2-3Am2PyBI 以苯环疏水端进入 CB7 超分子空腔, 而吡啶基部分处于空腔外部.

2.5 客体分子激发态 $\text{S}_1(\pi, \pi^*)^1$ 计算

TD B3LYP/6-31++G(d,p)或 CIS/6-31G(d,p)方法^[9]已被广泛应用于激发态分子内质子转移的研究. 本文结

图 7 2-3Am2PyBI 与 CB7 作用的 Benesi-Hildebrand (2)图
Figure 7 Benesi-Hildebrand (2) plot of the complexation of 2-3Am2PyBI with CB7

合水的溶剂作用, 在 CIS/6-31G(d,p)水平上结合 PCM^[10]模型对 2-3A2PyBI 和 2-3Am2PyBI 及其质子异构体 (Scheme 2)的激发态进行了全优化, 然后在 TD B3LYP/6-31++G(d,p)水平上对已优化的激发态结构进行单点能计算, 分别计算出偶极矩(μ)、荧光发射波长(λ)、基态能量(E_0)、振子强度(f)、激发态总能量(E_s)和以 A/E 激发态为基准的相对能量(ΔE_s), 结果见表 1 所示.

对于 2-3A2PyBI, **A** 为正常构型, **T1**, **T2** 为单质子转移构型, **T3** 为双质子转移构型, E_{s0} 计算结果中, **A** 构型的值最小, 为基态最稳定构型, 构型 **A** 通过激发态分子内质子转移反应向各质子转移构型转换. **A** 构型的荧光发射波长计算值为 412 nm, 与 2-3A2PyBI 荧光实验短波段荧光峰对应, 而 **T1**, **T2** 和 **T3** 的荧光发射波长计算值与实验值找不到对应处, 这是由于 **A** 的振子强度 f 为

图 8 2-3Am2PyBI 与 CB7 作用的 ^1H NMR 谱
Figure 8 ^1H NMR spectra of 2-3Am2PyBI with CB7
(1) H : G=0; (2) H : G=0.5; (3) H : G=1.0; (4) H : G=1.5; (5) H : G=2.0

Scheme 2

表 1 2-3A2PyBI 和 2-3Am2PyBI 质子转移异构体的激发态($S_1(\pi, \pi^*)^1$)计算值
Table 1 Calculations property for 2-3A2PyBI and 2-3Am2PyBI in the excited state ($S_1(\pi, \pi^*)^1$)

Tautomer	μ^a/D	λ/nm	f	$E_{s0}^a/Hartree$	$E_{s1}/Hartree$	$\Delta E_{s1}/(kJ \cdot mol^{-1})$
A	1.8905	412	0.5794	-682.3634	-682.0619	0.00
T1	2.3558	521	0.3399	-682.3322	-682.0569	13.1275
T2	7.3725	493	0.1512	-682.3369	-682.0668	-12.8649
T3	3.4260	577	0.2774	-682.3282	-682.0654	-9.1893
E	2.9383	390	0.7893	-835.0326	-834.6699	0.00
K1	—	—	—	—	—	—
K2	4.3004	499	0.0411	-835.0071	-834.6823	-32.5562
K3	4.6697	575	0.0000	-834.9994	-834.6856	-41.2204

^a 是在 CIS/6-31G(d,p) 水平上计算的结果, 其它均是在 TD B3LYP/6-31++G(d,p)/CIS/6-31G(d,p) 水平上计算得到的结果

0.5794, 大于 **T1** ($f=0.3399$), **T2** ($f=0.1512$) 和 **T3** ($f=0.2774$). 而 ΔE_{s1} 计算结果中, **T1**, **T2**, **T3** 对应的值要远大于出现双发射峰的 2-3Am2PyBI 对应的 **K2** 构型, 这也导致质子转移的可能性不大. 故可认为水溶液中观察到的单发射峰是 **A** 构型的荧光发射峰.

对于 2-3Am2PyBI, **E** 为正常构型, **K1**, **K2** 为单质子转移构型, **K3** 为双质子转移构型, 在理论计算过程中, 由于找不到 **K1** 构型的稳定结构, 故认为理论上不存在这种结构. E_{s0} 计算结果中, **E** 构型的值最小, 为基态最稳定构型. ΔE_{s1} 结果中, **K2**, **K3** 对应的值都比较大, 说明二者的稳定性都比较高, 但 **K3** 的相对能量比 **K2** 小, 理论上应为激发态稳定构型, 但是在 2-3Am2PyBI 的荧光实验中却观察不到 575 nm 左右的发射峰, 而 **E**, **K2** 的荧光发射峰计算值与 2-3Am2PyBI 荧光实验偏中性时的短, 长波段峰值接近, 这是由于 **K3** 的振子强度 f 计算值为 0.0000, 小于 **E** ($f=0.7893$) 和 **K2** ($f=0.0411$), 可以预计因为其发生双质子转移的时间相比 **K2** 的单质子转移要长, 可能性就很小了. 即: 在水溶液中短, 长波段发射峰对应的构型分别为 **E** 和 **K2**.

3 结论

本文通过研究 2-3Am2PyBI 与 2-3A2PyBI 在不同 pH 水溶液中的荧光发射光谱, 揭示了乙酰基取代基效

应对质子转移规律的影响. 研究表明, 乙酰化后 2-3Am2PyBI 相比 2-3A2PyBI 质子转移效率提高, 乙酰化促进了激发态质子转移过程. 以摩尔比法发现 2-3Am2PyBI 与 CB7 在酸性条件下更容易发生包合作用, 且包合作用阻碍 2-3Am2PyBI 的质子转移过程, 二者包合作用比为 1:1. 核磁实验表明 2-3Am2PyBI 以苯环疏水端进入 CB7 超分子空腔. 同时, 量化计算与实验一起验证了 2-3Am2PyBI 的质子转移过程, 并确定了其质子转移异构体结构. 通过 2-3Am2PyBI 与 CB7 包合作用对质子转移的研究, 丰富了质子转移的研究方法, 为开发新一代光元件提供了更多的思路, 也为质子转移类药物药用价值的挖掘提供了更多的借鉴.

4 实验部分

2-3A2PyBI 及 2-3Am2PyBI 按文献[11]方法合成, 以乙醇配置为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 储备液, 冰箱中避光保存. CB7 购买于贵州大学陶朱教授课题组, 以二次蒸馏水配置为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 储备液.

4.1 荧光发射光谱随溶液 pH 值响应测试

取 0.25 客体溶液, 以二次水稀释至 25 mL, 使其浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 以不同浓度的盐酸或氢氧化钠溶液调整测试溶液的 pH 值, 待 pH 值稳定后测试其荧光发射光谱.

4.2 荧光发射光谱随 CB7 浓度的变化

取 0.25 mL 苯并咪唑储备液, 按照主客体比值 CB7 : 2-3Am2PyBI = 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 分别加入 CB7 储备液. 以盐酸或氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值至 3.0, 5. 待 pH 值稳定后测试其荧光发射光谱.

4.3 ^1H NMR 核磁共振氢谱的测定

主客体核磁测试参照文献[12], 以氘代盐酸(20%~22%)为溶剂, 按主客体比为 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 加入 CB7, 完全溶解后测试其 ^1H NMR 谱.

4.4 量子化学计算

采用含时密度泛函理论(TDDFT)与单激发组态相互作用(CIS)相结合的方法, 对所有质子转移异构体结构模型, 结合水的溶剂作用, 在 CIS/6-31G(d,p)水平上结合 PCM 模型对异构体激发态进行了全优化, 然后在 TD OLYP/6-31++G(d,p)水平上结合 PCM 模型对已优化的激发态结构进行单点能计算, 全部计算在 Gaussian 03^[13]软件包上完成.

References

- [1] (a) Weller, A. Z. *Elektrochemie* **1956**, 60, 1144.
(b) Luque, A. M.; Mulder, W. H.; Calvente, J. J.; Cuesta, A.; Andreu, R. *Anal. Chem.* **2012**, 84, 5778.
(c) Presiado, I.; Gepshtein, R.; Erez, Y.; Huppert, D. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 7591.
- [2] (a) Gould, E. A.; Popov, A. V.; Tolbert, L. M.; Presiado, I.; Erez, Y.; Huppert, D.; Solntsev, K. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 8964.
(b) Thompson, W. H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 18201.
(c) Gould, E. A.; Popov, A. V.; Tolbert, L. M.; Presiado, I.; Erez, Y.; Huppert, D.; Solntsev, K. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 8964.
(d) Yi, P. G.; Liu, Z. J.; Wang, Z. X.; Hou, B.; Yu, X. Y.; Li, X. F. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 27 (in Chinese).
(易平贵, 刘峥军, 汪朝旭, 侯博, 于贤勇, 李筱芳, 化学学报, **2012**, 70, 27.)
(e) Yi, P. G.; Zhou, J. M.; Yu, X. Y.; Wang, Z. X.; Li, X. F.; Liu, Z. J.; Hou, B. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 699 (in Chinese).
(易平贵, 周继明, 于贤勇, 汪朝旭, 李筱芳, 刘峥军, 侯博, 化学学报, **2012**, 70, 699.)
(f) Yi, P. G.; Zhou, J. M.; Wang, Z. X.; Yu, X. Y.; Li, X. F.; Chen, J.; Liu, Z. J. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 1645 (in Chinese).
(易平贵, 周继明, 汪朝旭, 于贤勇, 李筱芳, 陈建, 刘峥军, 化学学报, **2012**, 70, 1645.)
(g) Yi, P. G.; Peng, H. L.; Wang, Z. X.; Yu, X. Y.; Li, X. F.; Liang, Y. H. *Chin. J. Chem.* **2011**, 29, 4, 650.
- [3] (a) Cui, S.; Tachikawa, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 1824.
(b) Parvari, G.; Reany, O.; Keinan, E. *Isr. J. Chem.* **2011**, 51, 646.
(c) Halterman, R.; Moore, J.; Yip, W. J. *Fluoresc.* **2011**, 21, 1467.
- [4] (a) Fu, X. Z.; Huang, Y.; Tao, Z.; Xue, S. F.; Luo, C.; Ou, Y.; Zhang, J. X. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, 30, 675 (in Chinese).
(傅晓钟, 黄英, 陶朱, 薛赛凤, 罗春, 欧瑜, 张建新, 有机化学, **2010**, 30, 675.)
(b) Fan, Z.; Wang, J.; Huang, Y.; Xue, S.; Xiao, X.; Zhang, Y.; Zhu, Q.; Tao, Z. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2012**, 72, 213.
- [5] (a) Prabhu, A.; Siva, S.; Sankaranarayanan, R.; Rajendiran, N. J. *Fluoresc.* **2010**, 20, 43.
(b) Lee, Y.; Kwon, O.; Park, H. J.; Franz, J.; Jang, D. J. *Photochem. Photobiol. A* **2008**, 194, 105.
(c) Kim, Y.; Yoon, M.; Kim, D. J. *Photochem. Photobiol. A* **2001**, 138, 167.
- [6] (a) Yi, P. G.; Wang, T.; Yu, X. Y.; Zhou, J. M.; Liu, R. H.; Wang, Z. X.; Zheng, B. S. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2011**, 27, 480 (in Chinese).
(易平贵, 王涛, 于贤勇, 周继明, 刘容华, 汪朝旭, 郑柏树, 无机化学学报, **2011**, 27, 480.)
(b) Yi, P. G.; Wang, T.; Zhou, J. M.; Peng, H. L.; Li, X. F.; Yu, X. Y.; Wang, Z. X. *Acta Chim. Sinica* **2009**, 67, 2803 (in Chinese).
(易平贵, 王涛, 周继明, 彭洪亮, 李筱芳, 于贤勇, 汪朝旭, 化学学报, **2009**, 67, 2803.)
(c) Yi, P. G.; Yang, X. C.; Yu, X. Y.; Liu, Z. J.; Liu, J.; Wang, Z. X. *Chem. J. Chin. Univ.* **2012**, 33, 2657 (in Chinese).
(易平贵, 阳习春, 于贤勇, 刘峥军, 刘金, 汪朝旭, 高等学校化学学报, **2012**, 33, 2657.)
- [7] Shaikh, M.; Dutta Choudhury, S.; Mohanty, J.; Bhasikuttan, A. C.; Nau, W. M.; Pal, H. *Chem.-Eur. J.* **2009**, 15, 12362.
- [8] (a) Hammond, P. R. *J. Chem. Soc., Pak.* **1964**, 479.
(b) Yang, D. K.; Zeng, Z. J.; Chen, M. J.; Fan, S. W.; Yang, Y.; Li, M.; Lei, C. Y.; Jiang, L. S. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 65 (in Chinese).
(杨登科, 曾志坚, 陈木娟, 潘绍武, 杨宇, 李媚, 雷春燕, 蒋腊生, 化学学报, **2012**, 70, 65.)
- [9] (a) Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 8218.
(b) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 454.
- [10] (a) Cossi, M.; Barone, V.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 286, 253.
(b) Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 5151.
- [11] Benson, G. M.; Bleicher, K.; Chucholowski, A.; Dehmlow, H.; Grether, U.; Kuhn, B.; Martin, R. E.; Niesor, E. J.; Panday, N.; Richter, H.; Schuler, F.; Warot, X. M.; Wright, M.; Yang, M. *US 7645785*, **2010** [Chem. Abstr. **2008**, 148, 121703].
- [12] Ge, J.; Xue, S.; Zhu, Q.; Tao, Z.; Zhang, J. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic* **2007**, 58, 63.
- [13] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
(Zhao, X.)