七、八元瓜环与两种含香豆素单元的紫精衍生物的相互作用

崔艳婷 赵广宽 王瑞欣 朱卫国* 邹大鹏*

(郑州大学化学与分子工程学院 河南省化学生物与有机化学重点实验室 郑州 450052)

摘要 合成了两个含有香豆素单元的紫精衍生物(简称[XDS-3CMV], [XDS-6CMV]). 利用 ^1H NMR, ESI-MS, UV-Vis 以及荧光光谱分析方法考察了七、八元瓜环 $\text{CB}[n]$ ($n=7, 8$)与客体分子[XDS-3CMV], [XDS-6CMV]之间的相互作用. 结果显示, 两种客体均可与 $\text{CB}[n]$ ($n=7, 8$)分别形成稳定的包结配合物, 烷基链长度以及瓜环空腔尺寸的差异影响主客体相互作用的模式. 其中七元瓜环与两种客体分子的紫精部分作用形成 1:1 的包结配合物; 八元瓜环可以与折叠成 U 型结构的[XDS-6CMV]分子形成 1:1 的包结物, 而与[XDS-3CMV]分子则形成超分子聚合物.

关键词 $\text{CB}[n]$ ($n=7, 8$); 紫精; 香豆素; 包结配合物

Interaction between Cucurbit[n]uril ($n=7, 8$) and Two Kinds of Viologen Derivatives Containing Coumarin Unit

Cui, Yanting Zhao, Guangkuan Wang, Ruixin Zhu, Weiguo* Zou, Dapeng*

(Key Laboratory of Chemical Biology and Organic Chemistry of Henan Province, College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract Two kinds of viologen derivatives ([XDS-3CMV] and [XDS-6CMV]) containing coumarin unit were synthesized and characterized. Spectroscopic techniques such as ^1H NMR, ESI-MS, UV-Vis and fluorescence spectroscopies were used to investigate the interaction between $\text{CB}[n]$ ($n=7, 8$) and guest molecules. The results reveal that each of the two guest binds with cucurbit[n]uril ($n=7, 8$) to form stable inclusion complexes. The length of the alkyl chain of the guests and the size of cucurbit[n]uril ($n=7, 8$) can affect the binding models of the inclusion complexes. Cucurbit[7]uril primarily binds with the viologen unit of the two guest molecules to form 1:1 inclusion complexes. [XDS-6CMV] prefers to fold back to form a 1:1 U-shaped complex with cucurbit[8]uril. Whereas [XDS-3CMV] prefers to form supramolecular polymer with cucurbit[8]uril.

Keywords cucurbit[n]uril ($n=7, 8$); viologens; coumarin; inclusion complexes

瓜环^[1](cucurbit[n]uril, $n=5\sim 8, 10$), 又记作 $\text{CB}[n]$ ($n=5\sim 8, 10$), 是一类新型的高度对称的笼状大环超分子主体化合物(如 Scheme 1), 因其自身特殊的腔体结构以及良好的分子识别性能, 在超分子家族中占据了日趋重要的位置, 尤其是在主客体化学和分子识别方面的应用被广泛研究^[2,3]. 研究发现七元瓜环($\text{CB}[7]$)可以与紫精、二茂铁及过渡金属类化合物等自组装形成 1:1 的主客体配合物^[4~8]. 罗全课题组^[9]研究了客体分子和 $\text{CB}[7]$ 组成的分子胶囊的自组装和解离过程. 八元瓜环($\text{CB}[8]$)具有比七元瓜环更大的端口和空腔, 因此可以和紫精、哌嗪以及弯曲的烷基链等包结形成更加复杂的

二元或者三元包结配合物^[10~14]. 孙世国课题组^[15]研究发现苯-紫精类化合物和 $\text{CB}[8]$ 可形成 1:1 的二元包结物. 紫精衍生物作为一种典型的缺电子体, 可以和瓜环形成良好的包结物. Kaifer^[16], Kim^[17]及孙立成课题组^[18]都有这方面的研究. 我们课题组^[19]研究发现紫精衍生物的烷基链部分可以与对苯二酚和紫精部分组成的电荷转移对一起进入八元瓜环空腔内部. 谭业邦课题组^[20]研究后发现客体荧光分子可以和甲基紫精一起进入 $\text{CB}[8]$ 空腔形成 1:1:1 的包结配合物. 孙立成课题组^[21]研究发现 $\text{CB}[8]$ 可以和由三联吡啶、紫精单元和萘酚单元组成的化合物形成 1:1 的包结物, 紫精单元和

* E-mail: zdp@zzu.edu.cn

Received November 13, 2013; revised January 2, 2014; published online February 12, 2014.

Project supported by the Basic and Frontier Technology Research Program of Henan Province (No. 122300413203).

河南省基础与前沿技术研究计划(No. 122300413203)资助项目.

萘酚单元折叠后共同进入 CB[8] 空腔. 陈传峰课题组^[22~24]设计合成了三蝶烯类大环主体化合物和一系列紫精衍生物, 研究发现该主体化合物和部分客体分子在浓度较低时形成 1:1 配合物, 浓度较大或液态时可形成阶梯状超分子聚合物. 香豆素^[24]是广泛存在植物中的内酯类杂环有机化合物, 具有较好的光学活性和良好的生物活性, 被广泛地应用于制药、荧光材料以及分析识别等领域^[25~27]. 我们设计合成了两种水溶性良好的含香豆素单元的紫精衍生物 [XDS-6CMV] 和 [XDS-3CMV] (Scheme 1), 并通过 ¹H NMR, ESI-MS, UV-Vis 和荧光光谱法研究了其与 CB[7], CB[8] 之间的相互作用, 结果表明这两个客体与 CB[7], CB[8] 均能形成稳定的包结配合物, 但包结模式存在显著差异. 我们的研究结果将为超分子主体化合物瓜环与香豆素类衍生物在药理学、生物学、光学材料以及环境科学等方面的综合研究和应用提供更加广泛的理论基础.

Scheme 1

1 结果与讨论

1.1 ¹H NMR 图谱解析

1.1.1 [XDS-6CMV] 与 CB[n] (n = 7, 8) 相互作用的 ¹H NMR 图谱解析

核磁共振技术是研究瓜环和客体分子化合物包结过程的有效手段. 图 1 为摩尔比法测定的 [XDS-6CMV] 与 CB[7] 相互作用的核磁氢谱. 当加入 0.5 equiv. 的 CB[7] 时, 核磁图 1B 中既有游离的客体的质子峰, 又有 [XDS-6CMV] 与 CB[7] 形成的配合物的质子峰, 说明客体与瓜环作用与脱离的交换频率小于仪器的工作频率.

当加入 1.0 equiv. 的 CB[7] 时, 图 1C 只观察到配合物对应的质子峰, 与游离的 [XDS-6CMV] 图 1A 相比, 紫精基团上的 H(α 1), H(α 2) 分别向高场移动了 δ 0.17, 0.10, H(β 1), H(β 2) 均向高场移动了 δ 1.32, 与紫精相连的 H(9) 向低场移动了 δ 0.11, 说明紫精部分进入了瓜环空腔受到了瓜环的屏蔽效应的影响, 而紫精上的甲基处在瓜环端口外部. 香豆素部分的质子化学位移变化不是很明显, H(3), H(4), H(5), H(6), H(8) 分别向低场移动了 δ 0.03, 0.11, 0.03, 0.06, 0.20, 说明这些质子氢都处于瓜环外部, 而且离瓜环较远, 所以受瓜环的影响比较小. 烷基链上的质子氢 H(a), H(b), H(c), H(d), H(e) 均移向低场, 只有 H(f) 向高场移动, 说明离紫精单元最近的亚甲基上的 H(f) 进入空腔内, 其余的烷基链以及香豆素部分均在瓜环空腔外部. 当加入过量的 CB[7] 后, 核磁图谱几乎没有变化. 由此我们推断 [XDS-6CMV] 与 CB[7] 以 1:1 的包结比形成配合物, 紫精基团和连接紫精单元的第二个亚甲基进入瓜环疏水性空腔内部 (Scheme 2).

图 1 [XDS-6CMV] 与 CB[7] 相互作用的 ¹H NMR 图谱 (400 MHz, D₂O)

Figure 1 ¹H NMR spectra of interaction between CB[7] and [XDS-6CMV] (400 MHz, D₂O)

(A) [XDS-6CMV], (B) $n(\text{CB}[7])/n([\text{XDS-6CMV}]) = 0.5$, (C) $n(\text{CB}[7])/n([\text{XDS-6CMV}]) = 1.0$

图 2 为摩尔比法测定的 [XDS-6CMV] 与 CB[8] 相互作用的核磁氢谱. 当加入 0.5 equiv. 的 CB[8] 时, 图 2B 中同时存在游离客体 and 配合物的质子峰. 当加入 1.0 equiv. 的 CB[8] 时, 图 2C 中只能观察到包结物的质子峰. 与图 2A 相比较 [XDS-6CMV] 中所有质子氢的化学位移均向高场发生了不同程度的移动, 其中紫精上的 H(α 1), H(α 2), H(β 1), H(β 2), 分别向高场移动了 δ 0.38, 0.77, 0.66, 0.87, 香豆素单元上的 H(3), H(4), H(5), H(6), H(8) 分别向高场移动了 δ 0.36, 0.28, 0.43, 0.73, 0.59, 烷基链上的 H(a), H(b), H(c), H(d), H(e), H(f) 均向高场移动,

Scheme 2

图2 [XDS-6CMV]与CB[8]相互作用的 ^1H NMR图谱(400 MHz, D_2O)

Figure 2 ^1H NMR spectra of interaction between CB[8] and [XDS-6CMV] (400 MHz, D_2O)

(A) [XDS-6CMV], (B) $n(\text{CB}[8])/n([\text{XDS-6CMV}])=0.5$, (C) $n(\text{CB}[8])/n([\text{XDS-6CMV}])=1.0$

CB[8]与[XDS-6CMV]的摩尔比大于1:1后,核磁图谱没有变化.据此我们推断[XDS-6CMV]与CB[8]形成了1:1的包结物,此时整个客体分子可能采取U型的折叠型结构全部处于八元瓜环空腔内部(Scheme 2).

1.1.2 [XDS-3CMV]与CB[n] ($n=7, 8$)相互作用 ^1H NMR图谱解析

为了研究烷基链长度对超分子包结体系的影响,设计合成了另一种目标化合物[XDS-3CMV].图3为

[XDS-3CMV]与CB[7]相互作用的 ^1H NMR谱图.当加入0.5 equiv.的CB[7]时,图3B中可以同时观察到游离的[XDS-3CMV]及包结配合物的质子峰;当加入1.0 equiv.的CB[7]时,图3C中只观察到包结物的质子峰.与图3A相比,紫精单元上的H($\beta 1$), H($\beta 2$)均向高场移动了 δ 2.04, H($\alpha 1$), H($\alpha 2$)也向高场分别移动了 δ 0.11, 0.13.与紫精单元相连的甲基的质子向低场移动了 δ 0.05.这说明紫精单元进入了七元瓜环的空腔,而紫精上的甲基位于空腔外部.香豆素单元的质子H(3), H(4), H(5), H(6), H(8)分别向低场移动了 δ 0.03, 0.11, 0.10, 0.33, 0.41,而烷基链上的质子均向低场移动,说明这些质子位于瓜环端口之外.当加入大于10 equiv.的CB[7]时,其核磁图谱与图3C几乎一致.由此可推断[XDS-3CMV]与CB[7]的包结比为1:1.与[XDS-6CMV]和CB[7]的包结模式所不同的是, [XDS-3CMV]和CB[7]包结时连接紫精部分的亚甲基没有进入瓜环空腔,说明烷基链的长度对包结模式有一定的影响(Scheme 2).

当CB[8]加入到[XDS-3CMV]氘代水溶液后,溶液中出现了大量的黄色沉淀,静置后的 ^1H NMR吸收峰很弱而且为包状.可能是由于CB[8]加入后,与[XDS-3CMV]形成了稳定的溶解度较小的超分子聚合物从水中沉淀出来,所以从 ^1H NMR谱图中无法了解其包结模式,需要借助ESI-MS, UV-Vis以及荧光发射光谱来进行综合分析.这个现象与[XDS-6CMV]和CB[8]的相互作用得到的核磁图谱图1相比较,是有很大的差别的,由于客体分子烷基链的长度的差异导致了其性质的差

图3 [XDS-3CMV]与CB[7]相互作用的 ^1H NMR图谱(400 MHz, D_2O)

Figure 3 ^1H NMR spectra of interaction between CB[7] and [XDS-3CMV] (400 MHz, D_2O)

(A) [XDS-3CMV], (B) $n(\text{CB}[7])/n([\text{XDS-3CMV}])=0.5$, (C) $n(\text{CB}[7])/n([\text{XDS-3CMV}])=1.0$

异在这里有所体现.

1.2 ESI-MS 解析

1.2.1 [XDS-6CMV]与CB[n] ($n=7, 8$)相互作用的ESI-MS 图谱解析

将[XDS-6CMV]与CB[7], CB[8]按物质的量比为1:2配成水溶液进行ESI-MS测定, 得到 $m/z=796.7$ 的峰(计算值: $[\text{XDS-6CMV}+\text{CB}[7]-\text{Br}^--\text{I}]^{2+}$, 796.3)及 $m/z=879.9$ 的峰(计算值: $\text{XDS-6CMV}+\text{CB}[8]-\text{Br}^--\text{I}^{2+}$, 879.3). 说明CB[7], CB[8]与[XDS-6CMV]均按照1:1的包结比形成了稳定的包结配合物. 实验结果更进一步验证了核磁分析的结果.

1.2.2 [XDS-3CMV]与CB[n] ($n=7, 8$)相互作用的ESI-MS 图谱解析

同样条件下分别测定[XDS-3CMV]与CB[7], CB[8]的包结物, 得到 $m/z=775.7$ 的峰(计算值: $[\text{XDS-3CMV}+\text{CB}[7]-\text{Br}^--\text{I}]^{2+}$, 775.3)及 $m/z=858.8$ 的峰(计算值: $[\text{XDS-6CMV}+\text{CB}[8]-\text{Br}^--\text{I}]^{2+}$, 858.3). ESI-MS结果表明CB[7], CB[8]与[XDS-3CMV]也是按照1:1的包结比形成了稳定的包结配合物. CB[8]与[XDS-3CMV]的包结体系中也能测到1:1的包结物, 可能是由于质谱的待测样品浓度比核磁待测样品较低, 而且ESI-MS的灵敏度较高, 能够捕捉到水溶液中微量的1:1包结配合物的信息.

1.3 UV-Vis 图谱解析

1.3.1 [XDS-6CMV]与CB[n] ($n=7, 8$)相互作用的UV-Vis 图谱解析

瓜环在大于210 nm的区域没有特征吸收, 而

[XDS-6CMV]在水溶液中的吸收峰在260, 320 nm处, 其中260 nm为紫精的特征吸收峰, 320 nm处为香豆素基团的特征吸收峰. 图4A, 4B分别为摩尔比法测定的[XDS-6CMV]与CB[7], CB[8]相互作用的紫外图谱. 从图4A中我们可以观察到, 随着CB[7]浓度的增加, 260 nm处的紫精基团的吸收波长略有红移, 吸光度也呈现减弱趋势. 这表明只有紫精部分进入了CB[7]的疏水空腔内部. 从图4B中可以看到, 随着CB[8]浓度的增加, 260, 320 nm处的紫外吸收峰都发生了明显的红移, 吸光度也呈现规律性的递减趋势. 说明香豆素单元和紫精单元都受到了瓜环的影响, 可能是由于整个分子都进入了CB[8]的空腔内部, 从而影响了整个分子体系的结构和电子分布, 导致紫外吸收发生明显变化, 这也进一步验证了核磁图谱分析的结果. 根据Hildebrand-Benesi方程计算得到XDS-6CMV与CB[7], CB[8]的包结稳定常数分别为 $(2.17 \pm 0.40) \times 10^4$, $(7.17 \pm 0.36) \times 10^4 \text{ L/mol}$.

图4 [XDS-6CMV]与CB[n] ($n=7, 8$)相互作用的紫外-可见吸收图谱

Figure 4 UV-Vis absorption spectra of interaction between [XDS-6CMV] and CB[n] ($n=7, 8$)

(A) CB[7], (B) CB[8]. $n(\text{CB}[n]) (n=7, 8)/n([\text{XDS-6CMV}])$: a, 0; b, 0.1; c, 0.2; d, 0.3; e, 0.4; f, 0.5; g, 0.6; h, 0.7; i, 0.8; j, 0.9; k, 1.0; l, 1.1; m, 1.2

1.3.2 [XDS-3CMV]与 CB[n] ($n=7, 8$)相互作用的 UV-Vis 图谱解析

图 5A, 5B 分别为 CB[7], CB[8]与[XDS-3CMV]相互作用体系的 UV-Vis 图谱. 比较图 4 可以看到, CB[7]与[XDS-3CMV]相互作用后的紫外吸收光谱的规律与[XDS-6CMV]相似, 说明[XDS-3CMV]与 CB[7]结合时形成了 1:1 的包结配合物, 此时紫精单元进入了 CB[7]的空腔. 计算得到 XDS-3CMV 与 CB[7]的包结稳定常数为 $(1.74 \pm 0.31) \times 10^4$ L/mol. 当 CB[8]与[XDS-3CMV]相互作用时, 香豆素单元和紫精单元都受到了瓜环的影响, 结合 ^1H NMR 谱图, 可以推测当[XDS-3CMV]与 CB[8]包结时主要形成聚合物, 在此聚合物中香豆素单元和紫精单元都进入了 CB[8]的空腔(Scheme 2).

图 5 [XDS-3CMV]与 CB[n] ($n=7, 8$)相互作用的紫外-可见吸收谱图

Figure 5 UV-Vis absorption spectra of interaction between [XDS-3CMV] and CB[n] ($n=7, 8$)

(A) CB[7], (B) CB[8]. $n[\text{CB}[n]]/n[\text{XDS-3CMV}]$: a, 0; b, 0.1; c, 0.2; d, 0.3; e, 0.4; f, 0.5; g, 0.6; h, 0.7; i, 0.8; j, 0.9; k, 1.0; l, 1.1; m, 1.2

1.4 荧光图谱解析

1.4.1 [XDS-6CMV]与 CB[n] ($n=7, 8$)相互作用的荧光图谱解析

对于具有荧光性质的客体化合物, 荧光光谱可以作为研究包结物的简易方法. 瓜环没有荧光, 在荧光光谱

上没有特征峰. 设定该体系的激发波长为 320 nm, 激发和发射光谱的狭缝宽度均为 5 nm. 图 6A, 6B 分别为摩尔比法测定 CB[7], CB[8]与[XDS-6CMV]相互作用的荧光图谱, 由于瓜环空腔大小的不同, 我们可以观察图 6A 和 6B 存在很大的区别. 从图 6A 中可以观察到, 随着 CB[7]的加入荧光逐渐减弱. 这是由于缺电子基团紫精被包进七元瓜环的内部, 影响了整个分子体系的电子转移和分布, 从而改变了分子的荧光性质. 从图 6B 可以发现, 随着 CB[8]的加入, 荧光强度明显的下降, 这说明整个客体分子都进入了瓜环内部空腔. 综合以上 ^1H NMR, ESI-MS, UV-Vis 以及荧光图谱, 可以推测出整个分子以 U 型结构进入瓜环空腔. 由于香豆素单元的刚性平面结构受到了影响, 电子分布和外部环境发生变化, 所以分子的荧光强度发生了显著改变. 这也验证了我们对[XDS-6CMV]与 CB[7], CB[8]的作用模式的推测是合理的.

图 6 [XDS-6CMV]与 CB[n] ($n=7, 8$)相互作用的荧光谱图

Figure 6 Fluorescence spectra of interaction between [XDS-6CMV] and CB[n] ($n=7, 8$)

(A) CB[7], (B) CB[8]. $n[\text{CB}[n]]/n[\text{XDS-6CMV}]$: a, 0; b, 0.1; c, 0.2; d, 0.3; e, 0.4; f, 0.5; g, 0.6; h, 0.7; i, 0.8; j, 0.9; k, 1.0; l, 1.1; m, 1.2

1.4.2 [XDS-3CMV]与 CB[n] ($n=7, 8$)相互作用的荧光图谱解析

图 7A, 图 7B 分别是摩尔比法测定的[XDS-3CMV]

与 CB[7], CB[8]相互作用的荧光图谱. 当[XDS-3CMV]与 CB[7]相互作用时, [XDS-3CMV]的荧光图谱变化不大. 当 CB[8]加入到[XDS-3CMV]的水溶液时, 390 nm 处的峰随着 CB[8]的加入显著减弱, 而且在 450 nm 处形成了一个新峰, 表明[XDS-3CMV]体系中的刚性结构及电子分布和转移发生了较大的变化, 因此导致荧光发生了明显的变化. 这与[XDS-6CMV]和 CB[8]相互作用时的荧光图谱变化有所不同, 进一步说明 CB[8]与[XDS-3CMV]形成的不是简单的 1:1 的包结配合物而是聚合物(Scheme 2).

图7 [XDS-3CMV]与 CB[n] ($n=7, 8$)相互作用的荧光图谱

Figure 7 Fluorescence spectra of interaction between [XDS-3CMV] and CB[n] ($n=7, 8$)

(A) CB[7], (B) CB[8]. $n[\text{CB}[n]]/n[\text{XDS-6CMV}]$: a, 0; b, 0.1; c, 0.2; d, 0.3; e, 0.4; f, 0.5; g, 0.6; h, 0.7; i, 0.8; j, 0.9; k, 1.0; l, 1.1; m, 1.2

2 结论

综合 ^1H NMR, ESI-MS, UV-Vis 以及荧光光谱分析所得到的结果, 说明[XDS-3CMV], [XDS-6CMV]与 CB[7]相互作用时都形成 1:1 的包结配合物, 此时紫精单元位于瓜环的空腔内, 其区别仅在于[XDS-3CMV]-CB[7]体系中烷基链都处于空腔的外部, 而在[XDS-6CMV]-CB[7]体系中, 与紫精单元相连的亚甲基

也处于 CB[7]的空腔内部. 当[XDS-6CMV]与 CB[8]相互作用时, 紫精单元折叠回来和香豆素单元一起呈 U 型结构进入 CB[8]的疏水空腔形成了更稳定的 1:1 包结配合物. [XDS-3CMV]与 CB[8]相互作用时, 由于碳链长度不够导致客体分子采取 U 型结构形成 1:1 包结配合物不易, 因而分子间的紫精单元及香豆素单元共同进入 CB[8]空腔形成了超分子聚合物. 这也说明客体分子中烷基链长度及瓜环尺寸的差异, 能直接导致客体分子与瓜环的包结模式的不同. 目前香豆素衍生物与瓜环相互作用形成的包结配合物鲜有报道, 本文报道了分子内或分子间的香豆素单元及紫精单元可以同时进入瓜环的空腔, 此研究可以为瓜环与香豆素类衍生物在生物学、药理学以及分析识别等领域的综合研究及潜在应用提供更加丰富的理论支持.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

试验所用瓜环和[XDS-3CMV], [XDS-6CMV]为本实验室制备^[28,29], Bruker AVANCE III 400 MHz 超导核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); Agilent 1100 Series LC/MSD 液-质联用仪(美国 Agilent 公司); UV-2550 紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司); F-4500 荧光分光光度计(日本 Hitachi High-Technologie 公司); AD-4 Autobalance 电子天平(Perkin-Elmer 公司). 实验用水为二次蒸馏水. 其他药品和试剂均为市售分析纯.

3.2 实验方法

3.2.1 核磁共振谱的测定

固定摩尔比法: D_2O 为溶剂, 以溶剂峰定标, 固定客体目标化合物[XDS- C_m MV] ($m=3, 6$)的浓度, 逐渐定量加入 CB[n] ($n=7, 8$), 25 $^\circ\text{C}$ 下分别测定不同物质的量比条件下(1:0, 1:0.5, 1:1)主客体自组装体系的 ^1H NMR 图谱.

3.2.2 ESI-MS 谱图的测定

按照 1:2 的物质的量比例称取[XDS- C_m MV] ($m=3, 6$)和 CB[n] ($n=7, 8$), 混合研磨, 超纯水溶解, 超声波助溶, 测定其 ESI-MS 谱图.

3.2.3 紫外可见吸收光谱和荧光光谱的测定

用分析天平精确称取[XDS- C_m MV] ($m=3, 6$)置入 50 mL 的容量瓶中, 超纯水定容, 超声波助溶, 配制浓度为(3×10^{-4} mol/L)的水溶液待用. 量取一定量的该溶液于 10 mL 容量瓶中, 再分别量取相同浓度不同体积的 CB[n] ($n=7, 8$)溶液加入容量瓶中, 高纯水定容, 配制主客体物质的量比分别为 1:0, 1:0.1, 1:0.2, 1:0.3, 1:0.4, 1:0.5, 1:0.6, 1:0.7, 1:0.8, 1:0.9, 1:1.0,

1 : 1.1, 1 : 1.2 的一系列溶液. 稳定 2 h 后, 分别测定其紫外可见吸收光谱和荧光光谱.

References

- [1] Kim, J.; Jung, I. S.; Kim, S. Y.; Lee, E.; Kang, J. K.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 540.
- [2] Miyake, J.; Chujo, Y. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 312.
- [3] Ko, Y. H.; Kim, E.; Hwang, I.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2007**, 1305.
- [4] Ong, W.; Gomez-Kaifer, M.; Kaifer, A. E. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1791.
- [5] Jeon, W. S.; Moon, K.; Park, S. H.; Chun, H.; Ko, Y. H.; Lee, J. Y.; Lee, E. S.; Samal, S.; Selvapalam, N.; Rekharsky, M. V.; Sindelar, V.; Sobransingh, D.; Inoue, Y.; Kaifer, A. E.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12984.
- [6] Buschmann, H. J.; Cleve, E.; Jansen, K.; Wego, A.; Schollmeyer, E. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2001**, *40*, 117.
- [7] Wang, M.; Li, X.; Liu, L. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 1022.
- [8] Wang, G. Q.; G. L.; Du, L. M.; Fu, Y. L. *Microchem. J.* **2013**, *110*, 285.
- [9] Li, J. X.; Zhou, L. P.; Luo, Q.; Wang, Y. G.; Zhang, C. Q.; Lu, W.; Xu, J. Y.; Liu, J. Q. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 208.
- [10] Zou, D. P.; Andersson, S.; Zhang, R.; Sun, S. G.; Akermarck, B.; Sun, L. C. *Chem. Commun.* **2007**, 4734.
- [11] Kim, S. Y.; Jung, I. S.; Lee, E.; Kim, J.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2177.
- [12] Moon, K.; Grindstaff, J.; Sobransingh, D.; Kaifer, A. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5496.
- [13] Li, D.-D.; Ren, K. F.; Chang, H.; Wang, H. B.; Wang, J. L.; Chen, C. J.; Ji, J. *Langmuir* **2013**, *29*, 14101.
- [14] Ma, P. H.; Tao, Z.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Wang, S. K.; Yuan, S. W.; Zhang, J. X.; Zhou, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 414 (in Chinese).
- [15] Zhang, T. Y.; Sun, S. G.; Peng, X. J.; Tao, B.-B. *Chem. J. Chin. Univ.* **2012**, *33*, 292 (in Chinese).
(马培华, 陶 朱, 薛赛凤, 祝黔江, 王仕魁, 袁尚伟, 张建新, 周欣, 有机化学, **2007**, *27*, 414.)
- [16] Moon, K.; Kaifer, A. E. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 185.
- [17] Jeon, W. S.; Kim, H. J.; Lee, C.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2002**, 1828.
- [18] Sun, S. G.; Andersson, S.; Zhang, R.; Sun, L. C. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 463.
- [19] Jiang, S.; Yang, X. N.; Yang, C. X.; Tong, M. Q.; Zou, D. P.; Wu, Y. *J. Tetrahedron. Lett.* **2013**, *54*, 1638.
- [20] Chen, H.; Yang, H.; Xu, W. C.; Tan, Y. B. *Chin. Chem. Lett.* **2013**, *24*, 857.
- [21] Zou, D. P.; Andersson, S.; Zhang, R.; Sun, S. G.; Akermarck, B.; Sun, L. C. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3775.
- [22] Han, Y.; Gu, Y. K.; Xiang, J. F.; Chen, C. F. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11076.
- [23] Han, Y.; Cao, J.; Li, P. F.; Zong, Q. S.; Zhao, J. M.; Guo, J. B.; Xiang, J. F.; Chen, C. F. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 3235.
- [24] Chen, C. F. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1674.
- [25] Santana, L.; Uriarte, E.; Roleira, F.; Milhazes, N.; Borges, F. *Curr. Med. Chem.* **2004**, *11*, 3239.
- [26] Yu, D. L.; Suzuki, M.; Xie, L.; Morris-Natschke, S. L.; Lee, K. H. *Med. Res. Rev.* **2003**, *23*, 322.
- [27] Christie, R. M.; Lui, C. H. *Dyes Pigm.* **2011**, *42*, 85.
- [28] Cao, X. W.; Lin, W. Y.; Yu, Q. X. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7423.
- [29] Cavar, S.; Kovac, F.; Maksimovic, M. *Chem. Food* **2009**, *117*, 135.
- [30] Asakura, N.; Hiraishi, T.; Kamachi, T.; Okura, I. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *174*, 1.

(Li, L.; Fan, Y.)