七元瓜环与 1,7-二(2-苯并咪唑)庚烷的相互作用及自组装

易君明^{a,b} 陈明华^b 薛赛凤^a 陶 朱^{*,a}^(a) 贵州大学贵州省大环化学与超分子化学重点实验室 贵阳 550025)^(b) 兴义民族师范学院生物与化学学院 兴义 562409)

摘要 利用 ^1H NMR 法、紫外吸收光谱法、荧光发射光谱法和单晶 X 射线衍射等方法考察了七元瓜环(Q[7])与氯化 1,7-二(2-苯并咪唑)庚烷(SBHt)在酸性溶液中的相互作用过程及组装模式。首先考察了主客体相互作用对客体 pK_a 的影响,以确定研究主客体相互作用以及组装过程的实验条件。 ^1H NMR 滴定实验结果表明,在水溶液中主客体可形成 1:1 和 2:1 的主客体包结配合物,当主客体物质的量之比为 1:1 时, Q[7]包结 SBHt 的烷基链,两端苯并咪唑基团处于瓜环端口外侧;当主客体物质的量之比为 2:1 时,两个 Q[7]分别包结同一 SBHt 分子的两端苯并咪唑基团,这一实验结果得到荧光发射光谱的佐证。Q[7]与 SBHt 形成 1:1 的主客体包结配合物的晶体结构表明,客体烷基链在瓜环空腔内发生折叠以使其通过离子偶极及氢键与 Q[7]有效作用。

关键词 七元瓜环; 1,7-二(2-苯并咪唑)庚烷; 相互作用; 超分子组装; 晶体结构

Interaction and Supramolecular Self-Assembly of Cucurbit[7]uril with 2,2'-(Heptane-1,7-diyl) Dibenzimidazolium Chloride

Yi, Junming^{a,b} Chen, Minghua^b Xue, Saifeng^a Tao, Zhu^{*,a}^(a) Key Laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry of Guizhou Province, Guizhou University, Guiyang 550025)^(b) College of Biology and Chemistry, Xingyi Normal University for Nationalities, Xingyi 562409)

Abstract The interaction and supramolecular self-assembly of cucurbit[7]uril (Q[7]) with 2,2'-(heptane-1,7-diyl) dibenzimidazolium chloride (SBHt) in aqueous solution were investigated by ^1H NMR spectroscopy, fluorescence spectroscopy in details. The pK_a shift of guest in the presence of Q[7] was first investigated in order to decide the pH of medium condition for investigation of host-guest interaction and supramolecular self-assembly. ^1H NMR spectroscopy analysis revealed that Q[7] included the alkylene chain of guest and formed a simple 1:1 host-guest binding model complex at a low ratio of $N_{\text{Q[7]}}/N_{\text{SBHt}}$, while at higher ratios of Q[7] to guest, two host Q[7] prefer to include the benzimidazolyl moieties of guest and formed a dumbbell shape inclusion complex. The typical reversible interaction modes were controlled by concentration of the ratio of host and guest, and the process was further conformed by fluorescence spectroscopy technology. The single X-ray crystal structure analysis showed a 1:1 host-guest inclusion complex in which the alkyl chain of SBHt was folded in order to effectively interact with Q[7] through ion-dipole interactions and hydrogen bonding.

Keywords cucurbit[7]uril; 2,2'-(heptane-1,7-diyl)dibenzimidazolium; interaction; supramolecular self-assembling; crystal structure

七元瓜环(cucurbit[7]uril, 缩写为 Q[7])是由 7 个胍单元通过亚甲基桥联形成具有疏水性空腔及亲水性两端口的大环笼状主体化合物,是普通瓜环(cucurbit[n]urils, 缩写为 Q[n], $n=5\sim8, 10, 14$)^[1]的成员之一。由于 Q[7]具有较好的水溶性和较低的毒性,作为一种可能的药物载体^[2],其与药物分子相互作用可形

成主客体包结配合物,从而有可能增加药物的溶解度,提高药物的稳定性,延长药物半衰期,限制副反应发生或降低毒副作用等^[3],因而在药物化学、光谱学、催化化学、材料化学、分析化学等领域中备受关注^[4]。

苯并咪唑及其衍生物广泛用于催化、药物、荧光探针、电致发光、磁性等方面,其对金属离子具有优良的

* E-mail: gzutao@263.net

Received September 11, 2015; revised October 31, 2015; published online November 6, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21272045).

国家自然科学基金(No. 21272045)资助项目。

图1 主客体结构示意图

Figure 1 Structures of host Q[7] and guest SBHt

配位性能, 是一类优良的配体骨架^[5], 因此开展关于苯并咪唑类化合物的合成及应用研究具有重要的理论参考价值及良好的应用前景. 作者前期研究工作^[6]发现, 烷基双苯并咪唑类化合物可作为一种潜在的类轮完轴承材料, 与 Q[7]作用具有良好的光谱学信号响应. 为了进一步探索较长烷基链双苯并咪唑类化合物与七元瓜环的相互作用规律及模式, 作者选取烷基链更长的氯化 1,7-二(2-苯并咪唑)庚烷(SBHt)作为客体, Q[7]作为主体, 主客体结构示意图如图 1 所示, 利用 ^1H NMR、紫外吸收光谱和荧光发射光谱等方法考察主客体之间的自组装模式并合成得到主客体自组装包结配合物, 单晶 X 射线衍射表征晶体结构, 为合成苯并咪唑类超分子物质提供理论参考以及其应用提供新的研究工作思路.

1 结果与讨论

1.1 与 Q[7]作用 SBHt pK_a 值变化

苯并咪唑类化合物含有氮原子, 常因其所处环境体系的 pH 值变化发生氮原子上的质子化或去质子化反应, 而当与瓜环端口羰基氧原子作用会影响这类化合物的质子转移^[7]. 作者前期研究工作发现, 苯并咪唑类化合物与对称四甲基六元瓜环(TMeQ[6])或 Q[8]发生相互作用后, 其稳定常数的 pK_a 值会发生显著变化^[8]. 为了确保研究主客体相互作用过程的准确性, 试验中我们分别测定了游离客体及主客体物质的量之比为 1:1 时 SBHt 的 pK_a 值, 并根据其 pK_a 的变化确定实验条件. 图 2 为客体 SBHt 及其与 Q[7]相互作用的吸光度($\lambda_{\text{max}}=276\text{ nm}$)随 pH 值变化曲线图. 游离 SBHt 的 pK_a 值为 5.50, 在 pH 约为 4~7 的范围内, SBHt 以质子化和非质子化两种形式存在. 当主客体物质的量之比为 1:1 时, 与 Q[7]作用的 SBHt 的 pK_a 值为 6.80, 相对于游离客体的 pK_a 值增大了 1.30 个单位, 此时客体以质子化和非质子化形式共存于同一体系中的 pH 值约为 6~10 区间. 由此可见, 当主客体之间发生相互作用后, 瓜环端口羰基氧原子与客体质子化的氮原子之间形成氢键以及离子-偶极作用, 要破坏已经形成的氢键及离子-偶极作用, 只有作用体系

置于更高的 pH 值环境, 才能将质子脱离客体分子, 这也是导致主客体作用后客体 pK_a 向较高 pH 值移动的原因. 由图可见, 为确保研究 SBHt 与 Q[7]作用为单一形式, 即质子化或非质子化, 体系的 pH 应在小于 4 或大于 10 的范围进行. 实验中, 我们选择了体系 pH 约为 4 的酸性环境. 由于客体为盐酸盐, 重点实验室提供的 Q[7]是在盐酸介质中结晶而得, 两者的水溶液的 pH 均为 4 左右, 因此实验过程中没有对体系进行 pH 调节. 若在碱性环境下, 主、客体在水中的溶解性都将受到明显的影响, 因而不利于观察它们的相互作用.

图2 客体 SBHt 及 Q[7]/SBHt 的吸光度($\lambda=276\text{ nm}$)随 pH 值变化曲线Figure 2 UV pH titration of SBHt and 1:1 Q[7]/SBHt inclusion complex at $\lambda=276\text{ nm}$

1.2 Q[7]与 SBHt 相互作用的 ^1H NMR 分析

图 3A 为主体 Q[7]与客体 SBHt 相互作用的滴定 ^1H NMR 谱图. 其中, 图 3Aa 至 3Ad 分别为游离客体、Q[7]与 SBHt 的物质的量之比为 1:1、1.6:1 以及 2.7:1 时相互作用的 ^1H NMR 谱图. 从图 3Ab 中可以看出, 当主客体的物质的量之比为 1:1 时, 相对于游离客体 SBHt, 作用客体苯环部分上的质子 H_a 、 H_b 共振峰均向低场移动了约 $\delta\ 0.2$, 表明此时客体分子两端的苯环均置于 Q[7]端口外侧, 受到瓜环端口羰基氧原子的去屏蔽作用; 另一方面, 作用客体烷基链上的质子共振峰 H_c 、 H_d 、 H_e 均不同程度的向高场移动, 其中 H_c 、 H_d 向高场移动了约 $\delta\ 0.4$, H_e 向高场移动了约 $\delta\ 0.6$, 推测此时作用客体分子的烷基链置于 Q[7]空腔内受到瓜环的屏蔽作用而向高场移动. 由此可判断主客体的物质的量之比为 1:1 时 Q[7]与 SBHt 的自组装模式为图 3B model a 所表示的作用模式. 当主客体的物质的量之比增大为 1.6:1 时(图 3Ac), 除了观察到作用模式 a 的质子共振峰以外, 还可观察到另一组新的客体的作用模式的质子共振峰. 此时相对于游离客体 SBHt, 这种作用客体芳环上的质

图3 客体 SBHt 与 Q[7]相互作用的(A) ¹H NMR (400 MHz, D₂O)谱图及(B)作用模式图

Figure 3 (A) ¹H NMR spectra (400 MHz, D₂O) of SBHt and (B) the possible interaction models in the presence of Q[7]

子共振峰 H_a、H_b 分别向高场移动了约 δ 0.7 及 0.6, 表明此时的作用客体分子的苯环进入瓜环空腔受到屏蔽作用; 而相应烷基链上的质子共振峰 H_c、H_d、H_e 不同程度地向低场移动了 δ 0.2~0.4, 表明此时作用客体分子烷基链置于 Q[7]端口外侧, 受到瓜环端口羰基氧原子的去屏蔽作用。由此可判断体系中这种新的作用模式为两个 Q[7]分子分别包结同一客体分子的两端苯并咪唑基团形成哑铃状结构, 如图 3B model b 所表示的作用模式。即当主客体物质的量之比为 1.6 : 1 时, 体系中主客体相互作用时作用模式 a 与 b 共存。当主客体的物质的量之比增大到 2.7 : 1 时(图 3Ad), 由于体系中主体瓜环过量, 主客体相互作用的模式完全转变为 b 模式。由此可见, Q[7]与 SBHt 相互作用的超分子自组装可由浓度因素加以控制。

1.3 主体 Q[7]与客体 SBHt 超分子自组装的荧光发射光谱分析

利用荧光发射光谱, 采用摩尔比法可考察 SBHt 与 Q[7]相互作用情况。Q[7]不显示荧光性质, 固定 SBHt 浓度, 改变瓜环浓度, 观察客体的荧光强度的光谱学变化情况。图 4 为 SBHt 与 Q[7]相互作用的荧光发射光谱(激发波长为 267 nm), 插图为在 λ_{max}=368 nm 处的荧光强度随主客体物质的量之比变化曲线图(在 λ_{max}=368 nm 处, 尽管荧光强度不是最大, 但此波长处的荧光强度变化情况能更好地反映主客体在不同摩尔比时化学反应的变化规律)。从图中可以看出, 客体在另一 λ_{max}=289

nm 处的荧光强度随着 Q[7]加入急剧明显地增强, 表明 Q[7]对 SBHt 有荧光增敏剂的作用; 当主客体物质的量之比超过 1 : 1 后, 荧光强度虽继续增大, 但增大的幅度逐渐变小。而在 λ_{max}=368 nm 处客体的荧光强度随着 Q[7]加入也迅速增强, 说明七元瓜环的加入使客体分子的苯并咪唑荧光基团进一步质子化, 从而抑制了氮原子对该荧光基团的光诱导电子转移现象(PET)的发生^[6]; 当主客体物质的量之比通过 1 : 1 后, 客体的荧光强度却又较迅速降低直至主客体物质的量之比通过 2 : 1 后, 下降幅度逐渐变小。客体 SBHt 的荧光强度随着 Q[7]的逐渐加入的变化, 主客体相互作用规律也在发生变化。刚开始加入 Q[7]时, 荧光强度迅速增强, 结合 ¹H NMR 分析结果, 此时 SBHt 与 Q[7]相互作用应形成类轮烷的作用模式(模式 a); 而主客体物质的量之比通过 1 : 1 后, 荧光强度逐渐下降, 结合 ¹H NMR 分析结果, 此时 SBHt 与 Q[7]相互作用模式逐渐从类轮烷型向哑铃型转换, 即模式 b 的结构。综上分析, 主客体之间存在 1 : 1 和 2 : 1 两种作用模式的超分子自组装过程, 参照文献[9]方法, 可计算出两种主客体相互作用模式的表现稳定常数分别为 K_a(1 : 1)=2.81 × 10⁵ L/mol 和 K_a(2 : 1)=7.52 × 10⁸ L²/mol², 与 ¹H NMR 分析结果一致。

1.4 SBHt 与 Q[7]作用的晶体结构

虽然多次试验未能获得哑铃型结构作用模式的晶体结构, 但获得了 SBHt 与 Q[7]作用形成的类轮烷作用模式的晶体结构(图 5a)。从图 5a 可看到客体分子烷基链

图4 在 298 K 下客体 SBHt 随 Q[7] 浓度变化的荧光发射光谱及 I_f 与 $N_{Q[7]}/N_{SBHt}$ ($\lambda_{max} = 368$ nm) 变化线图

Figure 4 Fluorescence emission spectra of SBHt in the presence of various concentrations of Q[7] and I_f vs. $N_{Q[7]}/N_{SBHt}$ at $\lambda_{max} = 368$ nm at 298 K

进入瓜环空腔内, 两端苯并咪唑基团位于瓜环端口外侧形成 1:1 的主客体包结配合物。烷基链与疏水性的瓜环空腔发生疏水性作用, 其在瓜环空腔内呈现出一定的折叠形状, 烷基链末端饱和碳原子之间的距离为 0.6673 nm, 相对于游离客体分子晶体中烷基链末端饱和碳原子之间的距离(0.7535 nm)缩短了 0.0862 nm(图 5b)^[8a]。烷基链在瓜环空腔内发生折叠现象的原因可解释为: 由于链长度超过七元瓜环空腔高度(约 0.6 nm), 为了保持客体分子两端苯并咪唑上的胺基分别与瓜环端口外侧的羰基氧原子离子-偶极或氢键的有效作用, 使自组装包结配合物体系能量最低所致。其中 N—H $\cdots$ O 氢键如 N(31)—H $\cdots$ O(11) (0.2717 nm)和 N(30)—H $\cdots$ O(7) (0.2726 nm), 苯并咪唑环上的氮原子还通过体系中的水分子与瓜环端口羰基氧原子形成 O—H $\cdots$ O 和 O—H $\cdots$ N 氢键, 如 O(8W)—H $\cdots$ O(14) (0.2682 nm)和 O(8W)—H $\cdots$ N(32) (0.2772 nm)等(图 5a)。因此, 受 Q[7] 空腔高度的影响, 结合链长度较 SBHt 短的烷基双苯并咪唑类化合物与 Q[7] 作用形成 1:1 的类轮烷作用模式^[6]发现, 烷基双苯并咪唑类化合物与 Q[7] 形成类轮烷结构的有利链长是两个苯并咪唑基团之间间隔六个或更多的亚甲基, 这类化合物的链长度与文献[10]报道银离子与烷基双苯并咪唑类化合物形成 U 形分子层结构时的链长度具有某些相似之处。

另一方面, 从游离 SBHt 的晶体结构堆积图可知, 客体苯并咪唑基团有强烈形成 $\pi\cdots\pi$ 堆砌的倾向(图 5c); 而与 Q[7] 形成主客体包结配合物后, 无论是类轮烷结构还是哑铃型结构, 苯并咪唑基团形成的 $\pi\cdots\pi$ 堆砌结构都有被破坏的趋势(图 5d)。

图5 (a) Q[7]/SBHt 和(b)客体 SBHt 的晶体结构以及(c)客体 SBHt 和(d) Q[7]/SBHt 的晶体堆积图

Figure 5 X-ray crystal structures of (a) Q[7]/SBHt complex and (b) free SBHt, stacking of (c) free SBHt and (d) Q[7]/SBHt complexes

Hydrogen atoms are omitted for clarity

2 结论

本文对主体七元瓜环(Q[7])与客体氯化 1,7-二(2-苯并咪唑)庚烷(SBHt)的相互作用情况进行了详细研究。实验结果表明 SBHt 与 Q[7] 作用使其 pK_a 产生移动, 从而确定了主客体相互作用的研究应在 pH 小于 4(Q[7] 与单质子化 SBHt 相互作用)或 pH 大于 10 (Q[7] 与非质子化 SBHt 相互作用)的实验条件。根据主客体相互作用核磁共振滴定实验提供的结构信息推断, Q[7] 与 SBHt 可自组装形成 1:1 和 2:1 的主客体包结配合物, 过程是浓度控制的。这一结果得到荧光发射光谱实验证实。单晶 X 射线衍射实验结果进一步证实了 Q[7] 与氯化 SBHt 可自组装形成 1:1 的主客体包结配合物。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

VARIAN INOVA-400 M 核磁共振仪, Sartorius-B110S 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司), Agilent-8453 型紫外-可见分光光度计(安捷伦科技公司), RF-540 荧光光度计(日本岛津), X 射线单晶衍射仪: Smart APEX CCD 衍射仪(德国 Bruker 公司)。

七元瓜环(Q[7])由贵州大学贵州省大环化学及超分子重点实验室提供^[1c], 氯化 1,7-二(2-苯并咪唑)庚烷(SBHt)参照文献[8a]自制, 其余试剂均为分析纯, 实验前未作纯化处理。蒸馏水为二次蒸馏水。

3.2 实验过程

3.2.1 pK_a 测定

客体 SBHt 的 pK_a 的测定参照文献[8a]进行. 取 1.00×10^{-3} mol/L SBHt 水溶液 0.50 mL 及 2.00×10^{-4} mol/L Q[7]水溶液 2.50 mL 于 25 mL 的容量瓶中, 加入少许蒸馏水后混合摇匀, 得 1:1 的 Q[7]-SBHt 溶液, 然后加入一定体积的 0.2 mol/L NaOH 或 2.0 mol/L HCl 溶液, 再加入蒸馏水定容摇匀, 使溶液的 pH 值形成梯度. 放置 1 h 后室温下测定吸光度即可得到主客体物质的量比为 1:1 时客体 SBHt 的 pK_a 值.

3.2.2 ^1H NMR 的测定

^1H NMR 谱在 VARIAN INOVA-400 M 核磁共振仪 20 °C 下测定, 氘代水为溶剂. 取 Q[7] (5 mg) 的 D_2O 溶液 0.50 mL 于核磁管中, 然后滴加客体的 D_2O 溶液, 混合后在 VARIAN INOVA-400 MHz 共振仪上测定, 收集得到不同主客体比例的核磁共振谱图.

3.2.3 紫外吸收及荧光光谱测定

采用摩尔比法即固定客体浓度, 改变瓜环浓度, 配制一序列主客体不同物质的量比的溶液. 分别配制浓度

为 1.00×10^{-3} mol/L 的客体 SBHt 水溶液及 2.00×10^{-4} mol/L 的 Q[7]水溶液, 移取 0.50 mL 的客体溶液于 25 mL 容量瓶中, 分别加入一定量的 Q[7]水溶液, 蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 得到一序列不同物质的量比的主客体溶液, 室温下测定紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱.

3.2.4 Q[7]-SBHt 晶体制备及结构测定

称取 Q[7] (1.846 g, 1.4 mmol) 溶解于 20 mL 蒸馏水中, 加适量的水溶解成饱和溶液, 然后加入客体 SBHt (0.6678 g, 1.4 mmol), 搅拌混匀得透明溶液, 室温下静置数天后即析出无色透明晶体. 同样配制 Q[7]溶液, 加入客体 SBHt (0.33398 g, 0.7 mmol), 搅拌混匀得透明溶液, 但未能获得晶体.

选取尺寸大小合适的单晶在 Smart APEX CCD 衍射仪收集数据. 石墨单色化 Mo-K α 射线($\lambda=0.071073$ nm), 扫描方式为 φ - ω , 于 273 K 进行测定. 结构解析为直接方法(SHELXL-97), 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到. 表 1 为主客体比例为 1:1 时配合物的晶体学结构数据.

表 1 Q[7]-SBHt 主要晶体学数据表
Table 1 Crystal data of Q[7]-SBHt complex

Empirical formula	$\text{C}_{126}\text{H}_{184}\text{N}_{64}\text{O}_{52}\text{Cl}_4$	Z	4
Formula weight	3569.17 g/mol	Scan range by θ	$0.84^\circ \sim 25.10^\circ$
Temperatur	293(2) K	Intervals of reflection indices	$-30 \leq h \leq 30$
Wavelength	0.071073 nm		$-28 \leq k \leq 27$
Crystal system	Orthorhombic		$-29 \leq l \leq 30$
Space group	<i>Pcca</i>	Density(calculated)	1.447 g/cm^3
Cell dimension	$a=2.5972(4) \text{ nm}$ $b=2.4202(12) \text{ nm}$ $c=2.6068(13) \text{ nm}$ $\alpha=90.00^\circ$ $\beta=90.00^\circ$ $\gamma=90.00^\circ$	Absorption coefficient	0.176
Volume	$16.386(4) \text{ nm}^3$	$F(000)$	7488
		Unique refines	14591
		Obsd refines	8851
		Parameters	1078
		Final R indexes [$I > 2\sigma(I)$]	0.1207
		Final R indexes (all data)	0.3408

辅助材料(Supporting Information) 客体 SBHt 及其与 Q[7]相互作用的晶体学数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Freeman, W. A.; Mock, W. L.; Shih, N.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7367.
(b) Day, A. I.; Arnold, A. P. *WO 2006/232*, **2006** [*Chem. Abstr.* **2006**, *133*, 362775].
(c) 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.
(d) Day, A. I.; Blanch, R. J.; Arnold, A. P.; Lorenzo, S.; Lewis, G. R.; Dance, I. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 285.
(e) Cheng, X. J.; Liang, L. L.; Chen, K.; Ji, N. N.; Xiao, X.; Zhang, J. X.; Zhang, Y. Q.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Ni, X. L.; Tao, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, *52*, 7252.
- [2] (a) Fu, X. Z.; Shen, X. C.; Huang, Y.; Tao, Z.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J. *J. Guizhou Univ. (Nat. Sci.)* **2007**, *24*(6), 650 (in Chinese). (傅晓钟, 沈祥春, 黄英, 陶朱, 薛赛凤, 祝黔江, 贵州大学学报(自然科学版), **2007**, *24*(6), 650.)
(b) Li, C.; Li, J.; Jia, X. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 2699.
- [3] (a) Huang, Y.; Tao, Z.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2011**, *32*(9), 2022 (in Chinese). (黄英, 陶朱, 薛赛凤, 祝黔江, 高等学校化学学报, **2011**, *32*(9), 2022.)
(b) Lv, Y.; Yan, L. F.; Dong, L. *Chin. J. Spectrosc. Spectral Anal.* **2014**, *34*(6), 1610 (in Chinese). (吕研, 颜丽芬, 董兰. 光谱学与光谱分析, **2014**, *34*(6), 1610.)
(c) Wang, G. Q.; Guo, L.; Du, L. M.; Fu, Y. L. *Microchem. J.* **2013**, *110*, 285.
(d) Ma, D.; Hettiarachchi, G.; Nguyen, N.; Zhang, B.; Wittenberg, J. B.; Zavalij, P. Y.; Briken, V.; Isaacs, L. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 503.

- (e) Huang, Y.; Song, G. X.; Tang, Q.; Wang, J.; Tao, Z.; Xue, S. F. *Chem. J. Chin. Univ.* **2014**, 35(6), 1224 (in Chinese).
(黄英, 宋桂先, 唐青, 王娟, 陶朱, 薛赛凤, 高等学校化学学报, **2014**, 35(6), 1224.)
- [4] (a) Yang, J.; Du, L. M.; Wang, J. Q.; Wu, H.; Jing, X.; Liu, W. X.; Fu, Y. L. *Anal. Chem. An Indian J.* **2013**, 12(4), 133.
(b) Zhao, G.; Wang, Z.; Wang, R.; Li, J.; Zou, D.; Wu, Y. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 5319.
(c) Zhao, J.; Hu, S.; Zhong, W.; Wu, J.; Shen, Z.; Chen, Z.; Li, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 7070.
(d) Liang, L. L.; Zhao, Y.; Chen, K.; Xiao, X.; Clegg, J. K.; Zhang, Y. Q.; Tao, Z.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Wei, G. *Polymers* **2013**, 5, 418.
(e) Farcas, A.; Aubert, P. H.; Mohanty, J.; Lazar, A. I.; Cantin, S.; Nau, W. M. *Eur. Polym. J.* **2015**, 62, 124.
(f) Stucchi da Silva, L. F.; Leroux, F.; Taviot-Gueho, C.; Valim, J. B.; Demets, G. J. F. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2013**, 43, 1078.
(g) Ma, L.; Liu, S. M.; Yao, L.; Xu, L. *J. Chromatogr. A* **2015**, 1376, 64.
(h) Wang, X.; Qi, M.; Fu, R. *J. Chromatogr. A* **2014**, 1371, 237.
- [5] (a) Xiao, L. W.; Li, L. L.; Gao, H. J.; Ren, P.; Kou, W.; Shi, Y. R. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 2224 (in Chinese).
(肖立伟, 李玲玲, 高红杰, 任萍, 寇伟, 时亚茹, 有机化学, **2014**, 34, 2224.)
(b) Zhu, G. M.; Yang, L. Y.; Cui, D. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 495 (in Chinese).
(朱观明, 杨柳阳, 崔冬梅, 有机化学, **2014**, 34, 495.)
- [6] Ni, X. L.; Yi, J. M.; Song, S.; Zhang, Y. Q.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Tao, Z. *Tetrahedron* **2013**, 69, 6219.
- [7] Guo, G. Y.; Tang, Q.; Huang, Y.; Tao, Z.; Xue, S. F.; Zhu, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34(11), 2317 (in Chinese).
(郭改英, 唐青, 黄英, 陶朱, 薛赛凤, 祝黔江, 有机化学, **2014**, 34(11), 2317.)
- [8] (a) Yi, J. M.; Xiao, X.; Zhang, Y. Q.; Xue, S. F.; Tao, Z.; Zhang, J. X. *Acta Chim. Sinica* **2014**, 72, 949 (in Chinese).
(易君明, 肖欣, 张云黔, 薛赛凤, 陶朱, 张建新, 化学学报, **2014**, 72, 949.)
(b) Yi, J. M.; Ni, X. L.; Xiao, X.; Lv, L. B.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Tao, Z. *Chin. Chem. Lett.* **2013**, 24, 362.
- [9] Li, L. F.; Lin, Y. W.; Huang, Z. W.; Luo, H. B. *Chem. J. Chin. Univ.* **2012**, 33, 282 (in Chinese).
(李立凡, 林友文, 黄智文, 罗红斌, 高等学校化学学报, **2012**, 33, 282.)
- [10] Liu, M.; Cai, J. *Langmuir* **2000**, 16, 2899.

(Li, L.; Lu, Z.)