

七、八元瓜环与二溴化 1,*n*-亚烷基-二-2-甲基吡啶的超分子自组装肖 昕^a 吴明强^a 薛赛凤^a 祝黔江^a 张建新^{*,b} 陶 朱^{*,a}^(a) 贵州省大环化学及超分子化学重点实验室 贵州大学 贵阳 550025^(b) 贵州省天然产物化学重点实验室 贵阳 550002

摘要 合成和表征了 4 个碳链长度不同二溴化 1,*n*-亚烷基-二-2-甲基吡啶(客体, $n=6, 8, 10, 12$), 利用 ¹H NMR 技术、热重分析及紫外吸收光谱法考察了这些客体与七、八元瓜环(主体)的相互作用, 以及形成的主客体包结物的结构特征。研究表明 4 个客体与七、八元瓜环形成不同的主客体包合物。七元瓜环可穿梭在线性客体分子上形成类轮烷型或哑铃型主客体包合物; 而由于具有较大的空腔, 八元瓜环可包容弯曲状的整个客体分子。

关键词 瓜环; 二溴化 1,*n*-亚烷基-二-2-甲基吡啶; 类轮烷; 超分子自组装

Supramolecular Self-assemblies of Cucurbit[7, 8]uril with Certain 1,*n*-Alkylene-bismethylpyridinium DibromideXiao, Xin^a Wu, Mingqiang^a Xue, Saifeng^a Zhu, Qianjiang^a
Zhang, Jianxin^{*,b} Tao, Zhu^{*,a}^(a) Key Laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry of Guizhou Province, Guizhou University, Guiyang 550025^(b) Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province, Guiyang 550002

Abstract Four 1,*n*-alkylene-di-2-methylpyridinium dibromide ($n=6, 8, 10, 12$) guests were synthesized and characterized, and the host-guest interactions between cucurbit[7 or 8]urils with these guests were also investigated by using ¹H NMR technique, thermogravimetry analysis and UV-Vis measurement in details. The experimental results revealed that it was different in the interaction models of the formed host-guest inclusion complexes between the cucurbit[7]uril with the four guests and the cucurbit[8]uril with the four guests. The cucurbit[7]uril preferred to thread on the linear guests and formed pseudorotaxane-like or “dumbbell”-like inclusion complexes, while the cucurbit[8]uril preferred to included whole body of a guest in a fold manner due to having a larger cavity.

Keywords cucurbit[7,8]uril; 1,*n*-alkylene-bismethylpyridinium dibromide ($n=6, 8, 10, 12$); pseudorotaxane; supramolecular self-assembly

近年来, 分子自组装是超分子化学普遍关注的一个前沿热点, 也是构筑具有特殊物理和化学性质的功能分子的重要研究方向之一, 通过这些过程形成的轮烷、索烃等超分子实体, 由于具有新奇的结构、特性, 为在纳米和分子尺度上设计和构筑新型的分子器件提供了广阔的应用前景^[1~3]。作为超分子化学中一支新兴的主体分支——瓜环(Cucurbit[*n*]uril, $n=5\sim 8, 10$, 简称 Q[*n*]), 由于结构高度对称且适合包结客体分子, 并且具有较高

的热稳定性和化学稳定性, 在准轮烷、轮烷、聚轮烷、分子项链、分子开关等方面被广泛的研究^[4~9]。在这些已报道的相关研究工作中, 客体分子主要包括脂肪胺^[10~13], 末端吡啶取代的脂肪胺^[14~19], 紫精及端基被取代的紫精^[20~26], 以及包含咪唑基、吡啶基、萘等芳环的客体分子^[27~29]。本研究组也研究了六、七、八元瓜环与 1, ω -亚烷基二吡啶二溴化物的相互作用^[27]。为了进一步考察尺寸效应对主客体作用模式的影响, 本文在此基

* E-mail: gyhxxiaoxin@163.com

Received April 22, 2011; revised August 29, 2011; accepted September 28, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20961002, 21101037), the Science and Technology Fund of Guizhou Province (Nos. 2010-2005, 2010-2126) and the Science and Technology Plan Projects of Guiyang City (No. 2011201-4-3).

国家自然科学基金(Nos. 20961002, 21101037)、贵州省科学技术基金(Nos. 黔科合 J 字[2010]2005 号, [2010]2126 号)、贵阳市科技局大学生科技创业计划(No. 筑科合同(2011201)大-4-3 号)资助项目。

础上设计合成了 4 个两端含 2-甲基吡啶的长链客体(其结构参见图 1): 二溴化 1,6-亚己基-二-2-甲基吡啶(**MC6**), 二溴化 1,8-亚辛基-二-2-甲基吡啶(**MC8**), 二溴化 1,10-亚癸基-二-2-甲基吡啶(**MC10**), 二溴化 1,12-亚十二烷基-二-2-甲基吡啶(**MC12**), 考察它们与空腔相对较大的七、八元瓜环(Q[7], Q[8])的相互作用及结构特征. 客体 **MC_n** 的合成路线见图 2.

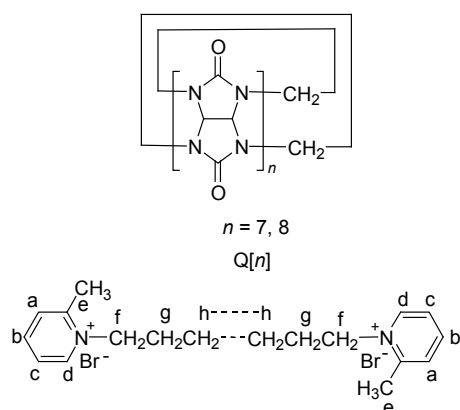


图 1 Q[7], Q[8]以及客体 **MC_n** 的结构示意图
Figure 1 Structures of Q[7], Q[8] and the guest **MC_n**

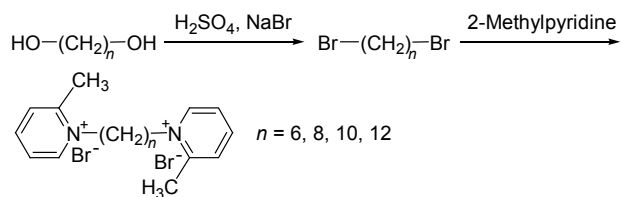


图 2 客体 **MC_n** 的合成路线
Figure 2 Synthetic processes for the guest **MC_n**

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

七、八元瓜环由本实验室参照文献方法合成^[30,31], 1,6-己二醇, 1,8-辛二醇, 1,10-癸二醇以及 1,12-十二烷二醇等试剂从百灵威公司购得. Varian INOVA-400 MHz 核磁共振仪(美国), 氘代水为溶剂; 安捷伦 PH 8453 型分光光度计(美国); NETZSCH (Netzsch-Geratebau GmbH, Germany)热分析仪.

1.2 实验过程

1.2.1 客体的合成与表征

4 个二溴 1,*n*-亚烷基-二-2-甲基吡啶的制备方法相似, 以 **MC6** 为例. 在 250 mL 三口瓶中加入 30 mL 水, 再慢慢滴加 50 mL 浓硫酸, 冷却至室温, 搅拌下依次加入 1,6-己二醇 12 g (0.1 mol), 溴化钠 26 g (0.25 mol). 加热至回流, 反应 4 h. 冷却至室温, 加入水 100 mL, 在分液漏斗中分出有机层, 有机层依次用等体积浓硫酸、水、

饱和碳酸氢钠溶液、水洗涤. 分出有机层, 用无水氯化钙干燥 30 min. 减压蒸馏, 得无色液体 1,6-二溴己烷. 在 100 mL 圆底烧瓶中依次加入 2.44 g (0.01 mol) 1,6-二溴己烷, 2-甲基吡啶 2.35 g (0.025 mol), 加热回流 3 h, 得白色沉淀, 冷却至室温, 抽滤, 用 10 mL 乙醚洗涤滤饼三次, 烘干, 得白色固体产物.

MC6: 白色固体, 产率 82%. m.p. 240~241 °C; ¹H NMR (D₂O, 400 MHz) δ: 8.58 (d, *J*=6 Hz, 2H), 8.20 (t, *J*=8 Hz, 2H), 7.73 (t, *J*=8 Hz, 2H), 7.68 (t, *J*=7 Hz, 2H), 2.68 (s, 6H), 4.39 (t, *J*=8 Hz, 4H), 1.81 (s, 4H), 1.34 (s, 4H); MS *m/z* (%): 93 (2-甲基吡啶正离子, 85), 134 (M/2⁺, 55).

MC8: 灰色固体, 产率 76%. m.p. 251~253 °C; ¹H NMR (D₂O, 400 MHz) δ: 8.55 (d, *J*=6 Hz, 2H), 8.19 (t, *J*=8 Hz, 2H), 7.73 (t, *J*=8 Hz, 2H), 7.68 (d, *J*=7 Hz, 2H), 2.69 (s, 6H), 4.38 (t, *J*=8 Hz, 4H), 1.78 (d, *J*=7 Hz, 4H), 1.23 (s, 8H); MS *m/z* (%): 93 (2-甲基吡啶正离子, 100), 134 (M/2⁺-CH₂, 90), 175 (M/2⁺+CH₂, 45).

MC10: 灰色固体, 产率 70%. m.p. 200~202 °C; ¹H NMR (D₂O, 400 MHz) δ: 8.55 (d, *J*=6 Hz, 2H), 8.19 (t, *J*=8 Hz, 2H), 7.73 (t, *J*=8 Hz, 2H), 7.68 (d, *J*=7 Hz, 2H), 2.69 (s, 6H), 4.38 (t, *J*=8 Hz, 4H), 1.78 (t, *J*=7 Hz, 4H), 1.25 (s, 4H), 1.21 (s, 4H), 1.14 (s, 4H); MS *m/z* (%): 93 (2-甲基吡啶正离子, 100), 120 [M/2⁺-(CH₂)₃, 90], 203 [M/2⁺+(CH₂)₃, 45].

MC12: 灰色固体, 产率 68%. m.p. 156~157 °C; ¹H NMR (D₂O, 400 MHz) δ: 8.54 (d, *J*=6 Hz, 2H), 8.18 (t, *J*=8 Hz, 2H), 7.74 (t, *J*=8 Hz, 2H), 7.69 (d, *J*=7 Hz, 2H), 2.68 (s, 6H), 4.37 (t, *J*=8 Hz, 4H), 1.77 (t, *J*=7 Hz, 4H), 1.22 (t, *J*=8 Hz, 12H), 1.11 (s, 4H); MS *m/z* (%): 93 (2-甲基吡啶正离子, 100), 134 [M/2⁺-(CH₂)₃, 20], 190 (M/2⁺+CH₂, 10).

1.2.2 主客体包结物的 ¹H NMR 的测定

¹H NMR 谱在 VARIAN INOVA-400 MHz 核磁共振仪测定, 以氘代水为溶剂.

Q[7]-MC_n 体系滴定实验: 取少量 Q[7] (约为 20 mg), 加入 0.6 mL D₂O. 溶解后, 用 50 μL 移液器吸取 20 μL 浓度为 1.00×10² mol/L 相关客体的 D₂O 溶液, 加入已有 Q[7] 的 D₂O 溶液, 在室温下测定其 ¹H NMR 谱. 逐渐增加客体的加入量, 重复上述过程, 直至客体过量, 收集分析不同主-客体比例的核磁共振谱.

Q[8]-MC_n 体系滴定实验: 将 Q[8]与相应客体按物质的量比 1:1 比例混合溶解, 让溶剂缓慢蒸发, 收集得到的晶体经洗涤、干燥后, 取适量固体用 D₂O 溶解后, 进行 ¹H NMR 检测.

1.2.3 Q[7]、客体及主客体包结物的热重测定

热失重分析(TG)在 NETZSCH (Netzsch-Geratebau GmbH, Germany)热分析仪上进行测定,以空石英坩埚为参比,氮气氛: 50 mL·min⁻¹,升温速率: 15 °C·min⁻¹,扫描范围: 35~800 °C.

1.2.4 主客体包结物紫外可见吸收光谱的测定

物质的量比法: 准确配制 1.25×10^{-3} mol/L 的四种客体水溶液,移取 1 mL 置于 25 mL 容量瓶中,依次加入不同量浓度为 1.25×10^{-5} mol/L 的 Q[8]水溶液,配制系列物质的量之比不同的主客体作用试液,在室温下测定其紫外吸收光谱的变化.

Job 法: 固定(Q[8]+MCn)总浓度不变,逐渐改变主客体的摩尔比,配制成 $N_{Q[8]}/N_{Q[8]+MCn} = 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90, 1.00$ 的一系列待测溶液,测定其紫外吸收光谱.

2 结果与讨论

2.1 瓜环与客体相互作用的 ¹H NMR 分析

2.1.1 Q[7]与 MC6, MC8 相互作用的 ¹H NMR 分析

碳链数相近的 Q[7]-MC6 以及 Q[7]-MC8 体系的主客体作用情况相同,图 3 给出了代表性的作用体系 Q[7]-MC6 的 ¹H NMR 滴定谱图. 当主客体物质的量之比为 1.1 时(图 3B),作用客体烷基部分的各亚甲基质子共振峰的化学位移分别向高场移动了 δ 0.28 (质子 f), 0.41 (质子 g) 和 0.58 (质子 h),表明客体的这一部分处于瓜环 Q[7]的内腔;同时作用客体吡啶环上的甲基质子 e 的化学位移向高场移动了 δ 0.22,除了离 N 正离子最近的质子 b 化学位移基本不变化外,吡啶环上的其余 3 个质子(a, c, d)的共振峰化学位移均向低场移动了约 δ 0.1,以上信息表明,客体 MC6 的碳链部分以及吡啶环上的甲基位于 Q[7]的空腔,而两端吡啶基露置于瓜环两端口外侧,形成了类轮烷包合物;当主客体物质的量之比为 1.9 时(图 3C),烷基部分的各亚甲基质子以及甲基质子均向高场发生不同程度的移动,吡啶环上各质子共振峰的化学位移基本不变,这与图 3B 略有不同,但主客体还是形成类轮烷结构;随着瓜环量的增加,当主客体物质的量之比达到 2.8 时(图 3D),作用客体所有质子峰均向高场移动,这是由于瓜环在整个链状客体分子上来回穿梭移动,且客体与主体瓜环作用与脱离作用的交换频率大于仪器的工作频率,在 NMR 谱图上展示的只是主客体相互作用的平均结果;再增大瓜环的量,甚至主客体物质的量之比达到 9.8 时,其作用模式还是与主客体物质的量之比为 2.8 时相同. 至于 Q[7]-MC8 体系的主客体作用情况与 Q[7]-MC6 相同,详见辅助材料(Supporting Information).

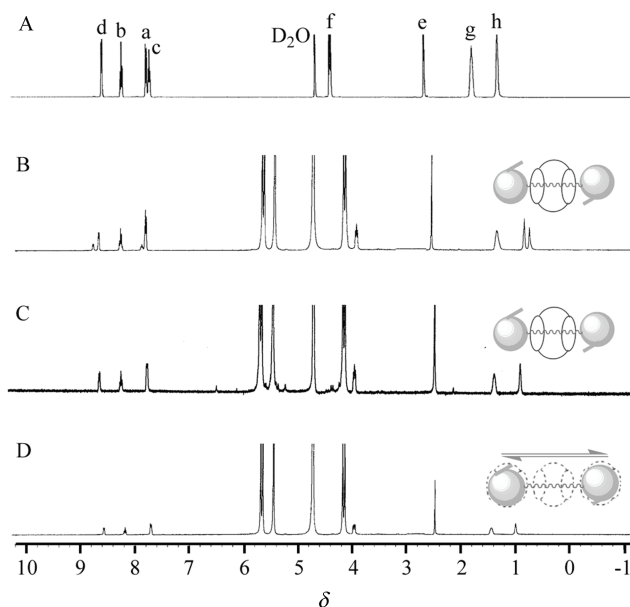


图 3 MC6 与 Q[7]的 ¹H NMR 谱图: MC6 (A), MC6 与 Q[7] 的物质的量比分别为 1.1 (B), 1.9 (C) 以及 2.8 (D)

Figure 3 ¹H NMR spectra of MC6 in the absence (A) and in the presence of 1.1 equiv. (B), 1.9 equiv. (C), and 2.8 equiv. (D) Q[7]

2.1.2 Q[7]与 MC10, MC12 相互作用的 ¹H NMR 分析

对于碳链较长的 Q[7]-MC10, Q[7]-MC12 体系,与前面已讨论过的两个体系不同,在这两个相互作用体系中出现了 3 种不同的包结作用模式. 图 4 展示了 Q[7]与客体 MC10 物质的量之比为 1.1 (b), 2.6 (c), 7.1 (d) 的 ¹H NMR 滴定谱图. 与 Figure 2 中游离客体的 ¹H NMR 谱图(图 4a)比较,谱图 B 所展示的作用客体的烷基链上的质子共振峰均不同程度地向高场移动(质子 f: δ 0.13, 质子 g: δ 0.28, 质子 h: δ 0.46, 质子 i, j: δ 0.66),同时 2-甲基吡啶上的质子共振峰 d, e 分别向低场移动了 δ 0.35, 0.15, 其余质子峰化学位移基本不变,因此,在主客体物质的量比为 1:1 左右时,瓜环包结 MC10 的烷基链部分形成类轮烷是主导作用模式. 谱图 D 展示了 Q[7]-MC10 作用体系的另一种作用情况,作用客体 2-甲基吡啶上的质子共振峰均向高场移动(质子 d: δ 0.37, 质子 b: δ 0.29, 质子 a: δ 0.28, 质子 c: δ 0.26, 质子 e: δ 0.38),而烷基链上的质子共振峰除与 N 离子临近的质子 f, g 的化学位移分别向高场移动了 δ 0.42 和 0.28 外,其余各质子(h, i, j)的化学位移基本不变,这说明在主体大大过量的条件下(主客体物质的量比为 7.1),主体 Q[7]包结 MC10 的 2-甲基吡啶及部分烷基链形成哑铃型结构是主导作用模式. 而谱图 c 为上述两种不同的包结作用模式的竞争过渡状态,或者说反映了两种不同包结作用模式的平均结果. Q[7]与 MC12 相互作用情况[见辅助材料(Supporting

Information))与 Q[7]-MC10 体系相同, 在此不再赘述.

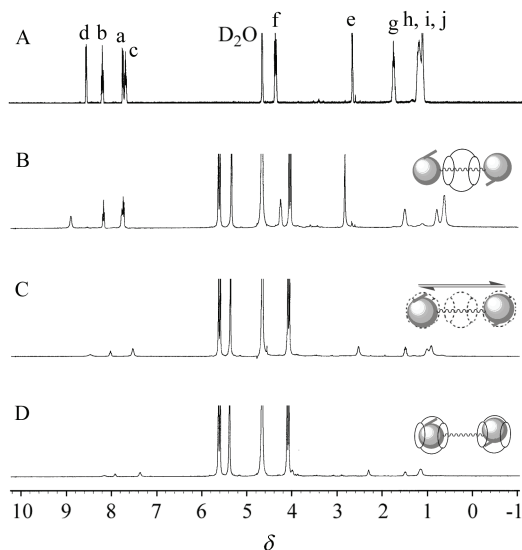


图4 MC10与Q[7]的 ^1H NMR谱图: MC10 (A), MC10与Q[7]物质的量比分别为 1.1 (B), 2.6 (C)以及 7.1 (D)

Figure 4 ^1H NMR spectra of MC10 in the absence (A) and in the presence of 1.1 equiv. (B), 2.6 equiv. (C), and 7.1 equiv. (D) of Q[7]

2.1.3 Q[8]与-MC n 相互作用的 ^1H NMR分析

对于 Q[8]-MC n 作用体系, 4 个客体与 Q[8]相互作用时, 作用客体 MC n 所有质子共振峰的化学位移均向高场移动, 因此作用模式都是相同的. 为简略起见, 仅以 Q[8]-MC6 作用体系为例进行描述, 作用客体 MC6 吡啶环的三组质子共振峰分别向高场移动了约 δ 0.2~0.6, 与吡啶环相连的甲基质子共振峰 e 也向高场移动了约 δ 3, 而碳链上的三组亚甲基质子共振峰也分别向高场移动了约 δ 0.4 (质子 f), 0.4 (质子 g) 和 0.5 (质子 h). 另外, 主客体包合物各组质子共振峰的积分强度表明, Q[8]与 MC6 的物质的量之比为 1:1, 这说明整个客体分子 MC6 都进入了 Q[8]的屏蔽空腔. 根据 HYPERCHEM 建立的 Q[8]与 MC6 的分子模型可知, MC6 长度约两倍于 Q[8]的高度, 因此, 只有当 MC6 分子弯曲折叠才有可能整个分子都进入 Q[8]内腔, 同时 Kim 研究组与本课题组研究表明, 6~12 个碳链以弯曲折叠的方式能够被 Q[8]的空腔所容纳^[11,12,32,33]. 因此, Q[8]-MC n 作用体系均形成如图 5 所示的作用模式.

2.2 Q[7]与 MC n 相互作用的 TGA 分析

图 6 给出了客体 MC n , Q[7]-MC n 以及 Q[7]的 TGA 曲线图(a, b, c, d 分别为 MC6, MC8, MC10, MC12 体系). 图中 100 $^{\circ}\text{C}$ 左右均为吸附水的失重, Q[7]热稳定性很高, 直到 360 $^{\circ}\text{C}$ 才开始分解, 温度达到 460 $^{\circ}\text{C}$ 时, 失重达到 55%; MC n 是典型有机分子, 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 以前都很

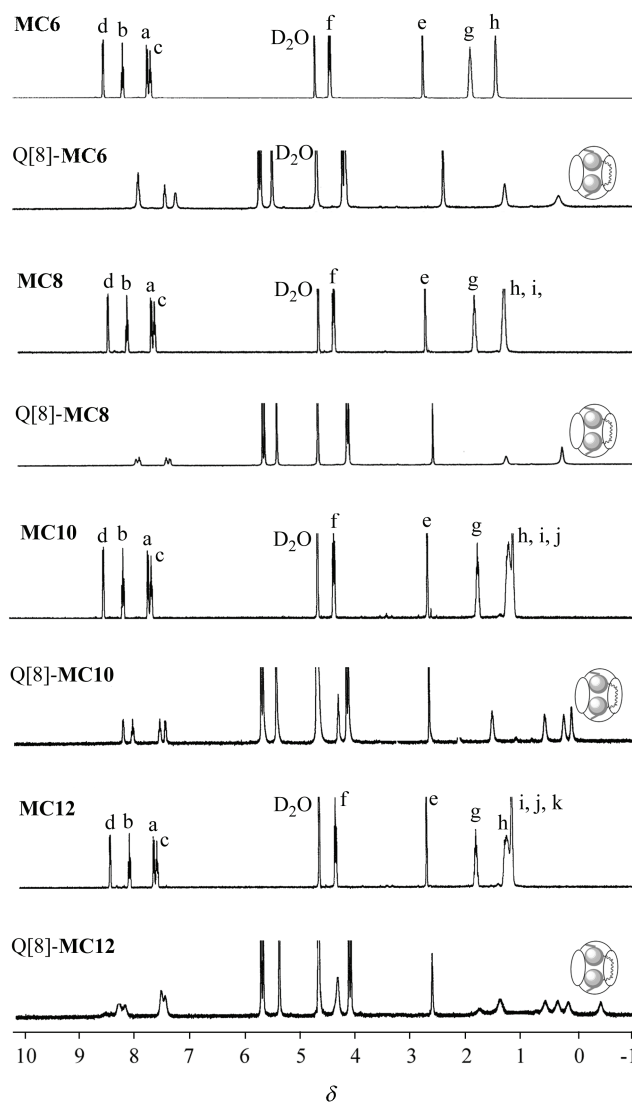


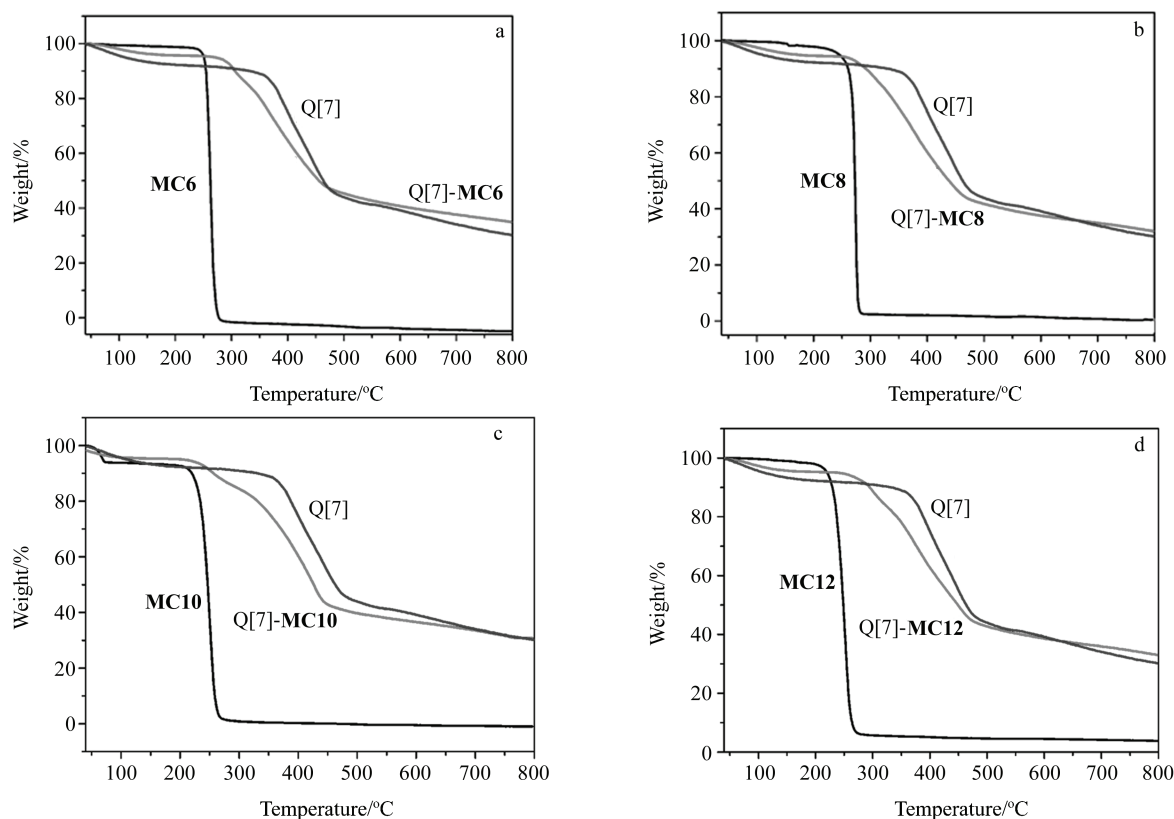
图5 MC n 与Q[8]相互作用的 ^1H NMR谱图.

Figure 5 ^1H NMR spectra of MC n in the absence and in the presence of 1.0 equiv. Q[8]

稳定, 250 $^{\circ}\text{C}$ 附近迅速分解, 在 280 $^{\circ}\text{C}$ 附近时失重已达到 95%; 而主客体包合物 Q[7]-MC n 在 280 $^{\circ}\text{C}$ 左右开始分解, 但速度较慢, 到 450 $^{\circ}\text{C}$ 附近时失重达 60%, 此后分解很慢, 直到 800 $^{\circ}\text{C}$ 时仍有约 30% 左右未分解完, 其热稳定性远高于客体 MC n , 而低于 Q[7]. 由此可见, 客体 MC n 与 Q[7] 形成类轮烷后, 热稳定性相对于游离客体大大增强, 这可能是因为客体的烷基链受到 Q[7] 的保护后, 其刚性增强所致, 使其分解温度与 Q[7] 较为接近, 说明主客体形成包合物后客体分子与 Q[7] 结合较稳定, 不会在加热过程中分解.

2.3 Q[8]与 MC n 相互作用的 UV-Vis 吸收光谱分析

UV-Vis 吸收光谱方法常用于主客体相互作用的研究, 对于主体瓜环在 >210 nm 的区域均没有吸收, 而游

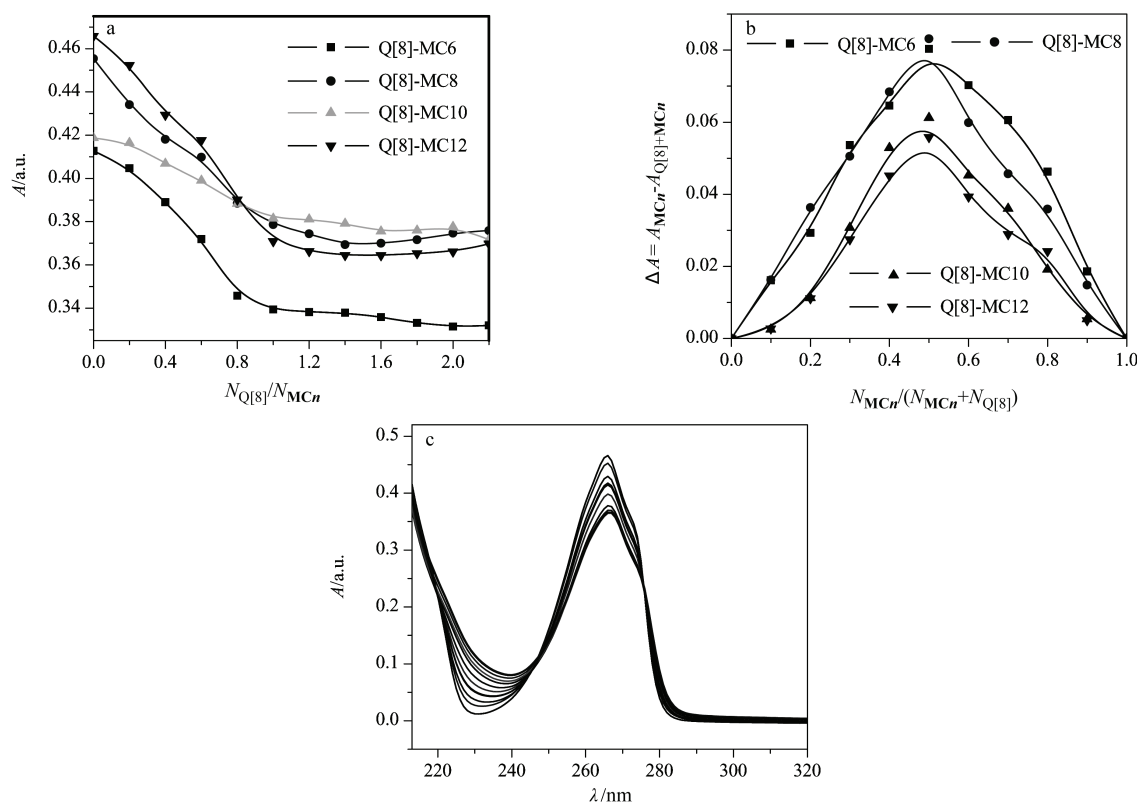
图 6 MC_n , $Q[7]-MC_n$ 以及 $Q[7]$ 的 TGA 曲线Figure 6 TGA curves of MC_n , $Q[7]-MC_n$ and $Q[7]$ a, b, c and d are the systems of MC_6 , MC_8 , MC_{10} and MC_{12} , respectively

离的客体水溶液在 266 nm 处有强的吸收, 实验中选择灵敏度较高的 266 nm 波长处来考察主客体相互作用的情况. 由于 $Q[8]-MC_n$ 系列中客体以弯曲折叠形式进入 $Q[8]$ 内腔, 不仅客体的生色基团的化学环境发生了改变, 同时因为客体发生弯曲折叠, 客体两端的 2-甲基吡啶环相对位置发生改变, 相互之间也可能发生相互作用和影响, 因此选择 $Q[8]-MC_n$ 体系进行考察. 图 7a 为客体在最大吸收波长下(266 nm), 各作用体系吸光度随 $N_{Q[8]}/N_{MC_n}$ 变化曲线, 图 7c 给出了具有代表性的 $Q[8]-MC_6$ 体系的吸收曲线的变化情况. 从图中各曲线的变化情况看, 所示体系的吸收均呈下降趋势, 当二者物质的量之比约为 1:1 时, 体系吸光度趋于平缓, 该结果与核磁共振分析得出 $Q[8]-MC_n$ 系列的主客体作用的结构特征及作用模式相互佐证, 同时利用 Job 法(图 7b)考察了 $Q[8]-MC_n$ 体系主客体包合物的紫外光谱吸收变化情况, 得到了和物质的量比法同样的结论. 根据实验数据计算出 $Q[8]$ 与 MC_6 , MC_8 , MC_{10} , MC_{12} 包结物的稳定常数分别为: 3.25×10^3 , 4.22×10^3 , 4.16×10^3 , $2.35 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 比较这些体系包结常数的大小, $Q[8]$ 与这些客体相互作用的稳定性相差不大. 这也从另外一个角度佐证了它们的作用模式有可能是相同的.

3 结论

本文利用核磁共振技术, 热重分析及紫外吸收光谱法等现代分析手段考察了七、八元瓜环与 4 个碳链长度不同的二溴化 1,*n*-亚烷基-2,2-甲基吡啶形成的主客体包结物, 在这些包结物中, 客体碳链的长短以及主体瓜环空腔的大小决定了主客体相互作用的结构特征. 七元瓜环与碳链较长的客体 MC_6 , MC_8 形成类轮烷结构的包结物; 与碳链更长的 MC_{10} , MC_{12} 作用时, 随着主客体浓度的变化, 作用模式由类轮烷结构向哑铃型结构转变, 这一特性在分子开关的制备方面具有潜在的应用前景; 而八元瓜环由于具有更大的空腔, 4 个客体分子 MC_6 , MC_8 , MC_{10} 以及 MC_{12} 均采取弯曲盘缠的构型被包结于其空腔中. 这种两端具有正离子的长链有机客体分子盘缠在人工受体空腔中的特殊构型, 不仅能构筑新颖奇特的超分子结构, 同时有望拓展出伸缩—折叠类的分子机器及分子开关^[11,12,33].

辅助材料(Supporting Information) $Q[7]-MC_8$ 和 $Q[7]-MC_{12}$ 作用体系的 ^1H NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

图7 Q[8]-MC n 作用体系的紫外光谱和吸收曲线Figure 7 UV-Vis spectra and absorption curves of Q[8]-MC n systems(a) A via $N_{Q[8]}/N_{MCn}$; (b) ΔA via $N_{MCn}/(N_{MCn} + N_{Q[8]})$; (c) absorption curve

References

- [1] Lee, J. W.; Kim, K. *Top. Curr. Chem.* **2003**, 228, 111.
- [2] Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1999**, 99(7), 1643.
- [3] Nepogodiev, S. A.; Stoddart, J. F. *Chem. Rev.* **1998**, 98(5), 1959.
- [4] Lee, J. W.; Kim, K. P.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2001**, 1042.
- [5] Dearden, D. V.; Ferrell, T. A.; Asplund, M. C.; Zilch, L. W.; Julian, R. R.; Jarrold, M. F. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113(6), 989.
- [6] Wu, M.-Q.; Jian, P.-Y.; Fan, Z.-F.; Xiao, X.; Xue, S.-F.; Zhu, Q.-J.; Tao, Z. *Acta Chim. Sinica* **2008**, 66(18), 2081 (in Chinese). (吴明强, 姜平月, 范志芳, 肖昕, 薛赛凤, 祝黔江, 陶朱, 化学学报, **2008**, 66(18), 2081.)
- [7] Liu, Y.; Shi, J.; Chen, Y.; Ke, C. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47(38), 7293.
- [8] Yang, H.; Tan, Y. B.; Hao, J. C.; Yang, H. B.; Liu, F. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48(10), 2135.
- [9] Zhao, Y.-J.; Wang, Q.-C.; Liu, M.-H.; Tian, H. *Sci. Sin. Chim.* **2010**, 40(4), 364 (in Chinese). (赵玉婧, 王巧纯, 刘敏华, 田禾, 中国科学: 化学, **2010**, 40(4), 364.)
- [10] Xiao, Z.-Y.; Zhang, Q.-L.; Zhang, Y.-Q.; Zhu, B.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, 28(12), 2175 (in Chinese). (肖志友, 张奇龙, 张云黔, 朱必学, 有机化学, **2008**, 28(12), 2175.)
- [11] Baek, K.; Kim, Y. K.; Kim, H.; Yoon, M.; Hwang, I.; Ko, Y. H.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2010**, 46(23), 4091.
- [12] Ko, Y. H.; Kim, H.; Kim, Y.; Kim, K. *Angew. Chem.* **2008**, 47(22), 4106.
- [13] Xu, Z.-Q.; Yao, X.-Q.; Xue, S.-F.; Zhu, Q.-J.; Tao, Z.; Zhang, J.-X.; Wei, Z.-B.; Long, L.-S. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62(19), 1927 (in Chinese). (徐周庆, 姚晓青, 薛赛凤, 祝黔江, 陶朱, 张建新, 魏赞斌, 龙腊生, 化学学报, **2004**, 62(19), 1927.)
- [14] Liu, S. M.; Wu, X. J.; Huang, Z. X.; Ya, J. H.; Liang, F.; Wu, C. T. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2004**, 50(3~4), 203.
- [15] Whang, D.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119(2), 451.
- [16] Lee, E.; Heo, J.; Kim, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39(15), 2699.
- [17] Park, K. M.; Kim, S. Y.; Heo, J.; Whang, D.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124(10), 2140.
- [18] Park, K. M.; Lee, E.; Roh, S. G.; Kim, J.; Kim, K.; Kor, B. *J. Chem. Soc.* **2004**, 25(11), 1711.
- [19] Wang, Z. B.; Zhu, H. F.; Zhao, M.; Li, Y. Z.; Okamura, T.; Sun, W. Y.; Chen, H. L.; Ueyama, N. *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6(6), 1420.
- [20] Freitag, M.; Galoppini, E. *Langmuir* **2010**, 26(11), 8262.
- [21] Geng, J.; Jiao, D.; Rauwald, U.; Scherman, O. A. *Aust. J. Chem.* **2010**, 63(4), 627.
- [22] El-Barghouthi, M. I.; Assaf, K. I.; Rawashdeh, A. M. M. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6(4), 984.
- [23] Khan, M. S. A.; Heger, D.; Necas, M.; Sindelar, V. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113(32), 11054.
- [24] Xiao, X.; Tao, Z.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Zhang, J. X.; Lawrance, G. A.; Raguse, B.; Wei, G. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2008**, 61(1~2), 131.
- [25] Hou, Z.-S.; Xu, J.; Chen, Y.-S.; Tan, Y.-B.; Kan, C.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, 28(11), 1937 (in Chinese). (侯昭升, 许静, 陈云深, 谭业邦, 阚成友, 有机化学, **2008**, 28(11), 1937.)

- [26] Sliwa, W.; Bachowska, B.; Girek, T. *Curr. Org. Chem.* **2007**, *11*(6), 497.
- [27] Xiao, X.; Tao, Z.; Ge, J.-Y.; Ma, P.-H.; Xue, S.-F.; Zhu, Q.-J. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*(2), 131 (in Chinese).
(肖昕, 陶朱, 葛军营, 马培华, 薛赛凤, 祝黔江, 化学学报, **2006**, *64*(2), 131.)
- [28] Huo, F.-J.; Yin, C.-X.; Yang, P. *Chem. J. Chin. Univ.* **2007**, *28*(5), 894 (in Chinese).
(霍方俊, 阴彩霞, 杨频, 高等学校化学学报, **2007**, *28*(5), 894.)
- [29] Yang, S.-L.; Xue, S.-F.; Zhu, Q.-J.; Tao, Z.; Zhang, J.-X.; Zhou, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*(4), 427 (in Chinese).
(杨守林, 薛赛凤, 马培华, 祝黔江, 陶朱, 张建新, 有机化学, **2005**, *25*(4), 427.)
- [30] Day, A. I.; Arnold, A. P. *WO 2000068232*, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, *133*, 362775].
- [31] 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.
- [32] Xiao, X.; Liu, J. X.; Fan, Z. F.; Chen, K.; Zhu, Q. J.; Xue, S. F.; Tao, Z. *Chem. Commun.* **2010**, *61*, 3741.
- [33] Xiao, X.; Wang, Q.; Yu, Y.-H.; Xiao, Z.-Y.; Tao, Z.; Xue, S.-F.; Zhu, Q.-J.; Liu, J.-X.; Liu, X.-H. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2366.

(Zhao, X; Fan, Y.)