

## \* 专题评述 \*

## 超分子体系中的分子识别

## ——以环糊精为受体的分子识别和分子组装研究最新进展\*

刘 育 李 莉

(南开大学化学系, 天津 310071)

**摘要** 综述了环糊精化学研究的最新进展,包括环糊精、修饰环糊精和桥联环糊精的分子识别和分子组装的研究概况。

**关键词** 超分子化学 环糊精 分子识别 分子组装

自从 Lehn, Cram 和 Pedersen 3 位科学家因在超分子化学方面的开创性工作和杰出贡献共同分享了 1987 年诺贝尔化学奖以来,超分子化学的研究受到化学工作者的广泛关注。近 10 年来,超分子化学研究得到了长足的发展,国内也积极开展了这方面的研究工作,并且已进入了一个由分子到分子有序聚集体的高层次研究。超分子化学的迅猛发展使环糊精的研究上升到一个新的水平。环糊精作为一类重要的超分子体系,其分子识别和分子有序聚集体的研究对于超分子化学的发展具有极其重要意义。众所周知,环糊精是由 D-型吡喃葡萄糖  $\alpha(1\rightarrow4)$  苷键首尾相连的环状分子,具有疏水的空腔和亲水的表面,可以作为主体(受体)与无机、有机和生物等客体分子(底物)结合形成主-客体或超分子配合物,它的结构特性使其作为分子受体、人工酶模型和药物载体在科学和技术众多领域有着广泛的应用<sup>[1, 2]</sup>。

近年来,我们开展了环糊精及修饰环糊精为受体的分子识别和分子组装的研究工作,下面简单综述国内外在这方面的最新进展。

## 1 分子识别

Lehn 在其诺贝尔奖的演讲中指出“分子识别、转换和传输是超分子物种的基本功能”<sup>[3]</sup>。这一论述充分说明了分子识别在超分子化学研究中的核心作用。所谓分子识别是指主体(受体)对客体(底物)选择性结合并产生某种特定功能的过程,是组装及组装体功能的基础。

环糊精是研究最早也是最重要的具有包结作用的大环化合物之一。环糊精与客体分子的包结配位主要靠非共价键弱相互作用力协同作用,主要包括:疏水相互作用、van der Waals 力相互作用、氢键相互作用、偶极-偶极相互作用以及释放高能水等,此外客体分子的极性、尺寸和空间构型也是影响包结的重要因素。极性越小的分子越易与环糊精的疏水内腔作用,可电

1999-09-17 收稿,1999-12-09 收修稿稿

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号:29992590-8, 29625203, 29972029)

离底物(如苯甲酸、苯胺类等)的非电离态要比电离态易与环糊精作用。由于环糊精的孔洞为疏水空腔,具有疏水链的客体分子易与之形成稳定配合物。若底物由亲水与憎水两部分组成,则憎水部分最大程度地与环糊精内腔作用,亲水部分尽可能远离内腔而与极性溶剂和环糊精两端的羟基作用。一般说来, $\alpha$ -环糊精的空腔尺寸适于包结单环芳烃(苯、苯酚等), $\beta$ -环糊精的空腔尺度与萘环的尺度相匹配, $\gamma$ -环糊精与蒽、菲等三环芳烃结合最稳定。有意义的是环糊精可选择键合不同取代的客体分子。例如,在研究天然环糊精与多种萘磺酸盐的包结配位作用时发现,萘环上阴离子取代基的位置、数目以及种类都决定着配位热力学的性质,各识别因素的协同作用可调节客体分子在主体内的取向,并可对客体分子的微小差异进行识别, $\beta$ -环糊精对 $\beta$ -萘磺酸盐和 $\alpha$ -萘磺酸盐的分子选择性高达 100<sup>[4]</sup>。另一方面,天然环糊精对于手性分子也具有高的配位选择性。例如,我们以甲基橙作为一种光谱上的分子探针,通过竞争包结的方法研究了 $\alpha$ -环糊精对氨基酸生物分子的手性识别,对亮氨酸的识别能力达 2.5。同时,一些氨基酸在 $\beta$ 位引入—OH,—SH,—COOH 亲水基团虽然使其疏水性降低,但包结配位能力增加,这归因于氢键的贡献<sup>[5]</sup>。

### 1.1 化学修饰环糊精的分子识别

由于天然环糊精物理化学性质有着局限性,一般在其 6-位、2-位、3-位羟基上直接引入亲电取代基,或引入易离去基团然后与亲核试剂反应得到修饰环糊精可以改变其理化性质。修饰基团的存在在不同程度上扩展了天然环糊精的分子键合与识别能力,因此设计和合成各种各样的化学修饰环糊精成为该类超分子体系的一个重要研究内容。由于环糊精是由 D-吡喃糖构成的,一般对 L-型手性对映体显示了较好的配位选择性,而化学修饰环糊精一般则对 D-型手性对映体表现出较好的配位选择性。例如,环糊精双核铜配合物可以通过铜离子与氨基酸阴离子的静电相互作用提高对氨基酸的分子键合能力,同时环糊精双核铜配合物的形成改变了环糊精原有的分子构型,则表现对 D-型氨基酸具有高的配位选择性<sup>[6-8]</sup>。由此可见,环糊精的微结构变化在某种程度上控制了环糊精的分子键合能力和配位选择性。另一方面,环糊精对 4-取代苯酚的包结配位作用在强碱性条件下大大降低, $\beta$ -环糊精甚至完全丧失了包结配位能力,而环糊精双核铜配合物则通过静电相互作用可与 4-取代苯酚形成稳定的超分子配合物<sup>[9]</sup>。Tabushi 等在 $\beta$ -环糊精衍生物上引入过渡金属,受体分子可以通过包结和配位双重识别提高对底物的识别能力,尤其是对金刚烷衍生物的识别能力提高 330 倍<sup>[10]</sup>。这些研究进一步说明“锁钥”学说和多点识别在生物受体选择结合底物中的重要作用。

到 1997 年底为止,已有 15 000 余篇有关化学修饰环糊精的文章见于报道<sup>[11]</sup>,其中很大一类为生色基修饰的环糊精。环糊精的疏水空腔与修饰的边臂间有弱相互作用,在包结客体分子时,通过取代基与客体分子间的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用及 $\pi$ -CH 超共轭效应而增强对客体分子的键合能力。重要的是具有芳香环生色基的引入可以改变包结物的光、电、磁、能量传递等物理特性。例如,Lehn 合成的具有天线效应的超分子配合物,即全取代 $\beta$ -环糊精萘衍生物与部花青的包结物,在光照下可将吸收的能量高效率地转移到包结的部花青分子上<sup>[12]</sup>。Inoue 等用圆二色分光光度滴定法研究了环糊精 6-苯甲酸酯与多种烃类以及环烃类的包结配位作用,发现双键引入到环烷烃中使客体分子带有一定的刚性而增加配合物的稳定性,E-环辛烯由于尺寸/形状匹配,形成了最为稳定的配合物,其稳定常数是 Z-异构体的 2 倍多。因此,用光(254 nm)照射 Z-环辛烯与 $\beta$ -环糊精-6-苯甲酸酯在溶液状态中的包结配合物,发现 Z-环辛烯很容易异构化为

E-环辛烯,最高转化率达 80%,并且生成的 E-环辛烯中的 R-/S-异构体的 ee 值高达 11%,这为修饰环糊精的光不对称化学开拓了应用前景<sup>[13, 14]</sup>.

事实上,带有生色基的化学修饰环糊精在分子识别中也有重要的应用. 由于主体所带的生色基可以作为光谱探针,使紫外、荧光、圆二色谱等光谱手段在分子识别研究中的应用成为可能,这也大大促进了生色基修饰环糊精的应用. 例如,环糊精磷酸酯具有一个缺电子的正中心,增加了一个识别位点,对氨基酸具有多重识别效应,功能基作为一种紫外光谱上的分子探针不仅可以识别氨基酸的大小,而且还可以识别其手性. 有趣的是,乙氧基羟基磷酰基修饰的 6 位  $\beta$ -环糊精与二苯氧基磷酰基修饰的 6 位  $\beta$ -环糊精在包结 L-和 D-丝氨酸表现出截然不同的差异,这可能是化合物  $(C_2H_5O)P(O)O^-$  基团在包结丝氨酸时可与其形成氢键的缘故<sup>[15]</sup>. 同样,由于苡醇与樟脑结构极为相近,只因前者官能团为羟基,后者为羰基,在与单-[6-(8-氧喹啉基)]- $\beta$ -环糊精配位时,由于羟基比羰基更有利于与环糊精羟基间形成氢键网络,从而使醇比酮的配位能力高,而喹啉基作为一种荧光光谱上的分子探针,也可以识别客体分子的手性,其中对 (+)/(-)-薄荷醇的对映体选择性高达 4.4<sup>[16]</sup>. 在研究氨基酸修饰环糊精对脂肪醇的分子和手性识别时发现<sup>[17]</sup>,对于  $C_{10}$  醇系列,其配位能力明显受客体分子的尺寸/形状及其刚性所控制,对金刚烷醇/橙花醇的选择性高达 70,而在  $C_{10}$  系列中具有相似结构的环状醇中,对 2-金刚烷醇/(+)-薄荷醇的选择性达 32. 同时,L-色氨酸修饰  $\beta$ -环糊精对脂肪醇客体分子也有很好的手性识别能力. 而 L-苯丙氨酸修饰  $\beta$ -环糊精与脂肪醇的包结配合作用与 L-色氨酸修饰  $\beta$ -环糊精类似,只在对映体选择性方面与之有所不同,这可能是不同氨基酸取代基的引入对环糊精空腔微结构的改变不同,从而导致了不同的对映体选择性. 载有正电荷吡啶基修饰的环糊精可直接通过主-客体间的静电相互作用增强对客体金刚烷醇的配位能力. 由此可见,增加主-客体间的识别位点对环糊精的分子识别具有重要意义<sup>[18]</sup>.

近年来,我们开展了有机硒修饰  $\beta$ -环糊精的研究,合成了一系列载有芳香硒基的环糊精衍生物<sup>[19~21]</sup>,从几种芳香硒基修饰  $\beta$ -环糊精对脂肪醇的分子识别研究中发现,主-客体间的相对大小及几何互补关系、氢键和疏水相互作用,以及坐落在环糊精空腔边缘的功能侧臂的诱导偶极等可以认为是重要的.  $\beta$ -环糊精侧臂的自包结对于从侧臂的大小、形状、偶极、电荷及功能基团方面考察客体分子与主体空腔的适合具有重要的作用. 用圆二色谱方法可以推测包结机理,修饰  $\beta$ -环糊精的边臂亲脂基与客体分子间可能存在着竞争包结. 苄基硒修饰  $\beta$ -环糊精对 1-金刚烷醇表现出最强的包结配合能力的最高的分子选择性,对于 1-金刚烷醇/环戊醇选择性是 114. 合理的解释为金刚烷醇拥有较大刚性的疏水球形表面,可与环糊精疏水空腔产生最强的疏水相互作用,以及主-客体间最好的尺寸适合<sup>[22]</sup>. 与苯硒基相比,异构体苄基硒修饰,以及邻、间、对-甲苯硒基修饰  $\beta$ -环糊精中坐落在环糊精边缘上的芳香硒基上多一个亚甲基或甲基取代基,但位置不同,即使包结同一客体时,也必然引起不同的构型变化,这可以通过敏感因子的显然不同得到印证<sup>[22]</sup>,例如,苄基硒因有较好的结构柔性对 D/L-亮氨酸有着较强的识别能力. 而邻、间、对甲苯硒基修饰  $\beta$ -环糊精由于甲基取代位置的不同,对氨基酸的识别能力必然不同<sup>[23]</sup>. 用甲氧苯硒基和对甲苯硒基修饰  $\beta$ -环糊精,由于取代基的自包结有助于与客体的定向包结,可以识别客体取代基的微小差异. 1-萘硒基- $\beta$ -环糊精由于萘硒基紧密嵌入主体空腔而产生强的自包结,客体分子无法进入主体空腔与萘基进行竞争包结,以致观察不到包结现象<sup>[24]</sup>. 甲氧苯硒基和对甲苯硒基修饰  $\beta$ -环糊精与脂肪醇和环醇的包结配位结果表明<sup>[25]</sup>,

配位稳定常数随着客体分子碳原子数目( $N_c$ )的增多线性增大,我们定量分析了 $-d\Delta G^*/dN_c$ 的关系,发现这种关系并不受主体取代基的影响,对于脂肪醇 $-d\Delta G/dN_c$ 为 $2.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,而对于环醇为 $2.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 这一结果稍低于 Rekharsky 和 Inoue<sup>[26]</sup>计算的 $3.1$ 和 $3.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 由此可见,客体分子是否适合进入主体空腔决定了包结配合物的稳定性.

在环糊精的修饰方面,由于合成上的简便,对环糊精 6-位修饰研究得较多,而对环糊精次面的修饰报道相对较少. 最近,我们合成了单-[2-苯硒基-2-脱氧]- $\beta$ -环糊精,发现 2-位修饰与 6-位修饰相比,对氨基酸的包结配位能力减小了,而对于手性对映体选择性却增大了,这可能是 2-位取代环糊精较之 6-位取代在取代基与环糊精边缘之间少一个亚甲基,故取代基柔性较差<sup>[27]</sup>. 6-位对甲氧苯硒基修饰  $\beta$ -环糊精对 L-氨基酸有较大的配位能力,其中对 L/D-亮氨酸的配位选择性为 5.0,而 2-位对甲氧苯硒基修饰  $\beta$ -环糊精对亮氨酸手性对映体识别能力则是 D 型大于 L 型<sup>[28]</sup>.

### 1.2 桥联环糊精的分子识别

作为一种有效的超分子配体,桥联环糊精的合成和基于它的分子识别研究得到了广泛的关注. 因为桥联环糊精与母体环糊精相比具有两个疏水空腔,而桥链又可键合金属离子,所以该类主体具有键合和包结双重特征,它不仅可以提高主体对客体分子的包结能力,而且也可以提高识别能力,这对于模拟酶研究和构筑有序高级结构具有重要的意义. 众所周知,一些顺铂是成功的抗癌剂,并提出有机硒化合物可以作为 HIV 转录的抑制剂,这些信息促使我们研究含硒-铂修饰的环糊精体系. 我们将邻苯二硒桥联  $\beta$ -环糊精和邻苯二硒桥联  $\beta$ -环糊精与铂的配合物这两种主体分子与 8-苯胺基-1-萘磺酸铵盐(ANS)包结配位,发现邻苯二硒桥联  $\beta$ -环糊精与 ANS 的键合常数是天然  $\beta$ -环糊精与之配位的 12.4 倍,而邻苯二硒桥联  $\beta$ -环糊精为铂的配合物对 ANS 的识别能力是邻苯二硒桥联  $\beta$ -环糊精的 3 倍<sup>[29]</sup>. 在研究 6,6'-亚丙基二硒-桥联- $\beta$ -环糊精和 2,2'-亚丙基二硒- $\beta$ -环糊精与客体分子偶氮染料的包结配位机理时发现,6-位桥联环糊精与客体分子的配位键合能力是天然  $\beta$ -环糊精的 5~8 倍,2-位桥联环糊精因两环糊精分子间的空腔较大与客体分子的配位键合常数是  $\beta$ -环糊精的 10~13 倍. 另一方面,2-位桥联环糊精与铂的配合物对客体分子的配位又表现出最强的包结能力<sup>[30]</sup>. 从上述两个例子中可以看到,桥联环糊精因有 2 个环糊精空腔的协同作用,与单一空腔的  $\beta$ -环糊精相比,提高了对客体分子的配位能力. 而铂离子引入桥联,不仅可以调节 2 个环糊精空腔的定向以适合客体分子的形状,同时对客体分子有了一个新的识别点,这进一步说明多重识别机制在环糊精衍生物的包结配位中起重要作用.

### 1.3 环糊精分子识别的热力学性质

环糊精的分子识别主要取决于主-客体间的尺寸匹配、几何互补以及氢键、van der Waals 力等多种弱相互作用力的协同作用,而环糊精与客体分子间的相互作用力常以热的形式表现出来. 研究热效应的最有效和最直接的方法就是测定过程的热变化,即量热,这种方法广泛应用于主-客体配位作用的研究中,因此人们在试图解释主-客体配合作用的机理及其决定因素时,测定了大量的主-客体配合物形成的热力学参数,这些数据的积累对于从热力学的观点理解几种弱相互作用力的协同效应对形成超分子体系的贡献至关重要. 考察这些热力学参数时,可以发现以分子间弱相互作用力参与形成的超分子体系中存在着焓-熵补偿关系<sup>[5, 20, 31, 32]</sup>. 环糊精、修饰环糊精在配位过程中存在着良好的焓-熵补偿的线性关系,均提供了明显不同的

斜率  $\alpha$  和截距  $T\Delta S_0$  值, 分别作为配位作用所引起的构型变化和脱溶剂程度的度量, 很好的解释了这类主体配位作用的行为. 因此, 焓-熵补偿效应对于分析广泛的主-客体配位作用(包括弱相互作用力, 如, 偶极-偶极, 离子-偶极, van der Waals 力和氢键相互作用力), 是一种方便有效的工具. 在另一方面, 化学修饰环糊精由于其取代基侧臂与环糊精空腔发生作用可以改变微环境的疏水性, 在与客体包结配位过程中, 底物分子可以诱导环糊精衍生物发生构象变化, 从而产生良好的分子识别效果. 但是化学修饰环糊精分子识别的热力学性质研究报道不多, 尤其是手性识别机制的热力学起源尚需加以更深入细致的研究.

## 2 分子组装

通过分子组装形成超分子功能体系是超分子化学的目标之一, 分子识别和分子组装普遍存在于生命体系中, 诸如酶-底物、抗原-抗体, DNA, RNA, 细胞等生物大分子与大分子的识别和超分子结构的形成对维持生命过程起着重要的作用. 分子组装一般是通过模板效应、自组装、自组织来实现的<sup>[33]</sup>. 目前人工合成受体的分子识别和分子组装、生物大分子结构及其信息过程的化学模拟是超分子化学发展的重要研究方向, 以下对环糊精分子组装体的一些有趣例子略作介绍.

环糊精可以共价形式或非共价形式专一性地与修饰基团或客体成键,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -环糊精分子可以分别有 18, 21, 24 个取代基团, 同时环糊精疏水的内腔使它可以作为有机主体分子, 包结一个或两个客体分子, 适宜的客体分子又可以把一个、两个或多个环糊精像穿珠子一样穿起来, 形成索烃、轮烷、聚轮烷以及管道等, 因此环糊精和各种修饰环糊精被广泛用作有序高级结构的分子建筑块<sup>[34]</sup>. 例如, 由脂肪长链环糊精衍生物构筑的 LB 膜、由  $\beta$ -,  $\gamma$ -环糊精与全反式-1, 6-二苯基-1, 3, 5-己三烯构筑的纳米管道、由四苯基硼与联苯或卟啉形成的索烃、聚乙二醇胺高分子链与环糊精形成的准轮烷以及聚乙二醇高分子链与环糊精构筑的分子管道等. Make-donopoulou 等<sup>[35]</sup>以长链脂肪酸作为客体分子, 将  $\beta$ -环糊精组装成管道状分子, 多个这种准轮烷在晶格中可以进一步形成具有有序高级结构的超分子聚集体. 而 Kamitori 等<sup>[36]</sup>利用 4, 4'-联苯二甲酸可以与  $\alpha$ -环糊精形成化学计量 2:1 的配合物, 并通过客体间的氢键作用制备了以联苯二甲酸为桥的管道状分子聚集体. 这些分子组装体在膜萃取、选择性传感器、分子导线或光开关器件、以及可生物降解的药物传输载体等诸多科学和技术等领域具有重要的应用前景<sup>[37]</sup>. 分子索烃是一类内锁超分子配合物. Stoddart 等<sup>[38]</sup>研究了以 2, 6-位全甲基化的  $\beta$ -环糊精与具有一个疏水芳香环和两个亲水性聚醚侧链并以胺基为终端的长链分子可以形成准轮烷, 在氢氧化钠的水溶液中用对二苯甲酰氯对胺基封端, 制备出几种索烃. 而轮烷是由环状和线状分子由非共价键形成的超分子体系. Ueno 等<sup>[39]</sup>报道了一种由 6-位萘磺酸修饰  $\alpha$ -环糊精和聚醚链构筑的轮烷. 由轮烷进一步发展出现了多轮烷. 在多轮烷中, 组成环不仅可以环绕运动, 还可以沿线性骨架移动. 这一点与传统的共聚物或类似的混合物不同, 有望在材料表面结合性能、可加工性能、热性能的改进和粘度, 分子排序等控制方面得到应用. 例如, Ooya 等<sup>[40]</sup>采用胺型 PEG-BA 作为模板, 以苯丙氨酸作为封端剂, 制备了可生物降解的含有  $\alpha$ -环糊精的多轮烷. 另外, Matsui 等制备了一种层状的  $\alpha$ -磷酸铝与单-(6- $\beta$ -氨基乙胺-6-脱氧)- $\beta$ -环糊精形成的配合物, 由于其空腔具有沸石的特征, 可适用于小分子如水、氢, 同时可以作为有效的气相或液相色谱的固相载体, 还可以作为药物等物质的微囊包封剂. 这一主体化合物的环糊精

内表面的质子被终端  $\text{NH}_3^+$  阳离子取代,从而使  $\alpha$ -ZnP 嵌入环糊精中,其嵌入层厚度为 2.82 nm. 环糊精分子排列成两层,其空腔的轴线平行于无机盐层<sup>[41]</sup>,若在环糊精的小口端联有几个疏水链较长的取代基后增加了与金属离子的结合部位,能特异地运输  $\text{Co}^{2+}$ ,被人们称作半通道人工类脂体. 在环糊精上下缘进行化学修饰可以提高识别能力. 穴醚环糊精和冠醚环糊精对特定的碱金属离子有较高的选择性,能渗入薄膜中与场效应的敏感部位结合,可望发展为碱金属离子的敏感器件. 羧基丙基  $\beta$ -环糊精与吡啶四羧酸通过吡啶环上的酸和环糊精上缘的羟基之间的氢键形成简单的自组装受体,这种吡啶-环糊精聚集体用于五氯苯酚(一种环境污染物)的水传感器. 还有一类疏水组装体,例如 Harada 和 Takahashi 提出了几何结构象胶囊的 2:1 的配合物以及无限堆积管道的配位比为 1:1 的配合物<sup>[42]</sup>. 疏水效应对于用  $\gamma$ -环糊精将  $\text{C}_{60}$  从水悬浮液中分离出来同样起作用,这一过程是对称的  $\text{C}_{60}$  被两个不对称的  $\gamma$ -环糊精分子包封起来. 从上述例子我们可以看到有序组装体不仅可以作为某些有趣分子的传感器,同时可以作为催化剂、药物转移试剂等. 事实上,一切功能存在于组装之中.

近来,我们合成了有机硒桥联  $\beta$ -环糊精与铂(IV)的配合物,将其与 PPG 线性高分子反应后,封端,再通过 3-氯-1, 2-环氧丙烷交联以及醚键水解除去高分子链制备成双分子管道<sup>[43]</sup>,在模拟酶和纳米材料等方面具有应用前景. 最近我们系统考察了苯胺修饰  $\beta$ -环糊精在水溶液和固态中的构象,结果表明,在水溶液中,苯胺修饰  $\beta$ -环糊精形成分子内自包结配合物;而在晶体状态时,苯胺取代基从第二面伸入到邻近环糊精的空腔中,形成一种链状的有序高级结构,这种有序组装体具有类螺旋结构. 在其自组织结构中,苯胺取代基通过疏水相互作用将邻近环糊精组装起来,而水分子和环糊精边缘羟基间的氢键网络则对有序聚集体起稳定作用. 苯胺修饰  $\beta$ -环糊精衍生物在固态的组装体,使我们进一步探讨环糊精衍生物在固相的化学反应成为可能<sup>[44, 45]</sup>.

### 3 结束语

综上所述,我们可以看到,有目标的设计合成出新型的环糊精衍生物作为超分子受体,在化学应用和理论研究上是一个十分诱人和极富挑战性的课题. 目前,尽管环糊精有序高级结构的组装还处于发展阶段,但其有限的组装体已在生命、材料、信息科学等诸多高技术领域展示了重要的应用前景. 因此,对以环糊精为受体的分子识别和分子组装的深入研究,特别是有序高级结构构筑规律的研究,无疑对超分子化学的发展具有重要意义.

### 参 考 文 献

- 1 Atwood J L, Davies J E D, MacNicol D D, et al. Inclusion Compounds, London: Academic Press, 1984
- 2 Starks C M. Phas Transfer Catalysis. New York: Academic Press, 1978
- 3 Lehn J M. Supramolecular chemistry-scope and perspectives. Molecules, supramolecules, and molecular devices (Nobel Lecture). Angew Chem Int Ed Engl, 1988, 27(1): 90
- 4 Inoue Y, Hakushi T, Liu Y, et al. Thermodynamics of molecular recognition by cyclodextrins. 1. Calorimetric titration of inclusion complexation of naphthalene sulfonates with  $\alpha$ - $\beta$ - and  $\gamma$ -cyclodextrins: enthalpy-entropy compensation. J Am Chem Soc, 1993, 115(2): 475
- 5 Liu Y, Qi A D, Han B H, et al. Molecular recognition study in supramolecular system. Part VII. Chiral recognition of amino acids by

- $\alpha$ -cyclodextrin using competitive inclusion method. *Chim Sci Bull*, 1997, 42(14): 1 189
- 6 Liu Y, Li B, Zhang Y M, et al. Molecular recognition study in supramolecular system. 3. Chiral recognition of aromatic amino acids by binuclear Cu(II) complexes with cyclodextrins. *Chim Sci Bull*, 1996, 41(2): 117
  - 7 Liu Y, Han B H, Qi A D, et al. Molecular recognition study on a supramolecular system XI. Chiral recognition of aliphatic amino acids by natural and modified  $\alpha$ -cyclodextrin in acidic aqueous solution. *Bioorg Chem*, 1997, 25(3): 155
  - 8 Liu Y, Zhang Y M, Qi A D, et al. Molecular recognition study on a supramolecular system 10. Inclusion complexation of modified  $\beta$ -cyclodextrins with amino acids: enhanced enantioselectivity for L/D-leucine. *J Org Chem*, 1997, 62(6): 1 826
  - 9 刘 育, 尤长城, 韩宝航. 超分子体系中的分子识别研究 XI. 环糊精及环糊精双核铜配合物对 4-取代苯酚的分子识别. *高等学校化学学报*, 1997, 18(8): 1 316
  - 10 Tabushi I, Shimizu N, Sugimoto T, et al. Cyclodextrin flexibly capped with metal ions. *J Am Chem Soc*, 1977, 99(21): 7 100
  - 11 Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chem Rev*, 1998, 98(5): 1 743
  - 12 Jullien L, Canceill J, Valeur B, et al. Multichromophoric cyclodextrins. 4. Light conversion by antennal effect. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(23): 5 432
  - 13 Tong L H, Hou Zh J, Inoue Y, et al. Molecular recognition by modified cyclodextrins inclusion complexation of  $\beta$ -cyclodextrin 6-O-monobenzoate with acyclic and cyclic hydrocarbons. *J Chem Soc, Perkin Trans II*, 1992, (7): 1 253
  - 14 Inoue Y, Dong F, Yamamoto K, et al. Inclusion-enhanced optical yield and E/Z ration in enantiodifferentiating photoisomerization of cyclooctene included by sensitized by  $\beta$ -cyclodextrin monobenzoate. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(44): 11 033
  - 15 Liu Y, Li B, Han B H, et al. Enantioselective recognition of amino acids by  $\beta$ -cyclodextrin-6-O-monophosphates. *J Chem Soc, Perkin Trans II*, 1997, (7): 1 275
  - 16 尤长城, 刘 育. 超分子体系中的分子识别研究. 27. 单-[6-(8-氧喹啉基)]- $\beta$ -环糊精与模型底物分子识别的荧光光谱研究. *南开大学学报(自然科学)*, 1999, 32(3): 179
  - 17 Liu Y, Han B H, Sun S X, et al. Molecular recognition study on supramolecular system. 20. Molecular recognition and enantioselectivity of aliphatic alcohols by L-tryptophan-modified  $\beta$ -cyclodextrin. *J Org Chem*, 1999, 64(5): 1 487
  - 18 Liu Y, Zhang Y M, Qi A D, et al. Molecular recognition study on supramolecular system. (VIII). The synthesis of some cyclodextrin derivatives and their inclusion complexation with 1-adamantanol by fluorescent spectroscopy. *Chin Sci Bull*, 1998, 43(4): 286
  - 19 Liu Y, Li B, Li Z Y, et al. Molecular recognition study on a supramolecular system. (XV). Molecular recognition of aliphatic alcohol with phenylseleno-modified cyclodextrins. *Chim Sci Bull*, 1998, 43(12): 1 011
  - 20 Liu Y, Han B H, Li B, et al. Molecular recognition study on supramolecular system. 14. Synthesis of modified cyclodextrins and their inclusion complexation thermodynamics with L-tryptophan and some naphthalene derivatives. *J Org Chem*, 1998, 64(5): 1 444
  - 21 刘 育, 厉 斌, 李自运, 等. 超分子体系中的分子识别研究. XV II. 几种有机硒  $\beta$ -环糊精衍生物与脂肪醇的包结配位作用. *高等学校化学学报*, 1998, 19(9): 1 440
  - 22 Liu Y, Li B, Han B H, et al. Molecular recognition study on supramolecular system. Part. 19. Circular dichroism study of inclusion complexation of aliphatic alcohols by organoselenium modified  $\beta$ -cyclodextrin. *J Chem Soc Perkin Trans II*, 1999, (3): 563
  - 23 Liu Y, Li B, Wada T, et al. Molecular recognition study on supramolecular system. 16. Enantioselective recognition of aliphatic amino acids by organoselenium modified  $\beta$ -cyclodextrin. *Supramol Chem*, 1998, 10(3): 173
  - 24 Liu Y, Li B, Wada T, et al. Molecular recognition study on supramolecular system. 18. Inclusion complexation thermodynamics of aliphatic alcohols by organoselenium modified  $\beta$ -cyclodextrin. *J Inclusion Phenom and Mol Recognit Chem*, 2000, 36(3): 311
  - 25 Liu Y, You C C, Wada T, et al. Molecular recognition study on supramolecular system. 22. Size, shape, and chiral recognition of aliphatic alcohols by organoselenium-modified cyclodextrin. *J Org Chem*, 1999, 64(10): 3 630
  - 26 Rekharsky M V, Inoue Y. Complexation thermodynamics of cyclodextrin. *Chem Rev*, 1998, 98(5): 1 875
  - 27 尤长城, 刘 育. 超分子体系中的分子识别研究. 30. 有机硒修饰  $\beta$ -环糊精的合成及其与 L/D-色氨酸的包结配位作用. *高等学校化学学报*, 2000, 21(1): 249
  - 28 刘 育, 尤长城. 超分子体系中的分子识别研究. XXIV. 化学修饰环糊精在水溶液中的构型及其配位能力研究. *中国科学, B 辑*, 1999, 29(6): 532
  - 29 Liu Y, Li B, Wada T, et al. The novel *o*-phenylenediseleno bridged  $\beta$ -cyclodextrins complexes with platinum (IV) and palladium (II)

- ions. *Supramol Chem*, 1999, 10(4): 279
- 30 Liu Y, You C C, Chen Y, et al. Molecular recognition studies on supramolecular systems. 25. Inclusion complexation by organoselenium-bridged bis ( $\beta$ -cyclodextrin)s and their platinum (IV) complexes. *J Org Chem*, 1999, 64(21): 7 781
- 31 Liu Y, Zhang Y M, Sun S X, et al. Molecular recognition study on a supramolecular system. Part 4. Molecular recognition thermodynamics of amino acids by modified  $\beta$ -cyclodextrins. *J Chem Soc, Perkin Trans II*, 1997, (8): 1 609
- 32 刘育, 张毅民, 孙世新, 等. 超分子体系中的分子识别. V. 单-[6-(1-吡啶)-6-脱氧-] $\alpha$ -和  $\gamma$ -环糊精对氨基酸的分子识别热力学性质. *化学学报*, 1997, 55(8): 779
- 33 Philp D, Stoddart J F. Self-assembly in natural and unnatural system. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35(11): 1 155
- 34 Wenz G. Cyclodextrins as building blocks for supramolecular structures and functional units. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1994, 33(8): 803
- 35 Makedonopoulou S, Mavridis I M, Yarnakopoulou K, et al. Organisation of long aliphatic monocarboxylic acids in  $\beta$ -cyclodextrin channels: crystal structures of the inclusion complexes of tridecanoic acid and (Z)-tetradec-7-enoic acid in  $\beta$ -cyclodextrin. *J Chem Commun*, 1998 (19): 2 133
- 36 Kamitori S, Muraoka S, Kondo S, et al. Crystal structures of two forms of a 2:1 cyclomaltohexaose ( $\alpha$ -cyclodextrin) 4, 4'-biphenyldicarboxylic acid inclusion complex. *Carbohydr Res*, 1998, 312: 177
- 37 刘育, 韩宝航. 中国配位化学进展. 第八章, 游效曾, 孟庆金, 韩万书主编, 北京: 高等教育出版社, 2000. 245
- 38 Armspach D, Ashton P R, Moore C P, et al. The Self-assembly of catenated cyclodextrins. *J Angew Chem Int Ed Engl*, 1993, 32(6): 854
- 39 Tamura M, Ueno A. Energy transfer in a rotaxane with a naphthalene-modified  $\alpha$ -cyclodextrin threaded by dansyl-terminal poly (ethylene glycol). *Chem Lett*, 1998, 369
- 40 Ooya T, Mori H, Terano M, et al. Synthesis of a biodegradable polymeric supramolecular assembly for drug delivery. *Macromol Rapid Commun*, 1995, 16: 259
- 41 Kijima T, Matsui Y. A new type of host compound consisting of  $\alpha$ -zirconium phosphate and an aminated cyclodextrin. *Nature*, 1986, 322 (7): 533
- 42 Morgan Conn M, Julius Rebek Jr. Self-assembling capsules. *Chem Rev*, 1997, 97: 1 647
- 43 刘育, 孙世新, 韩宝航, 等. 双(分子管道): 有机硒桥联  $\beta$ -环糊精与铂(IV)配合物的超分子组装. 中国化学会全国第九届大环化学暨首届超分子化学学术讨论会论文摘要集, 天津, 1998, 170
- 44 Liu Y, You C C, Zhang M, et al. Mutually Penetrating Double-columnar Structure of Anilino-cyclodextrin in Crystal. *Org Lett*, 2000, 2(18): in press
- 45 Liu Y, You C C, Kunieda M, et al. Molecular recognition studies on supramolecular systems. 29. anilino- and m-toluidino- $\beta$ -cyclodextrin: structural and conformational analysis and molecular recognition of aliphatic alcohols. *Supramol Chem*, 2000, 11(4): in press