

•知识介绍•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201708014

www.dxhx.pku.edu.cn

葫芦脲的研究进展

刘海洋, 王霞, 邹华*

上海理工大学材料科学与工程学院, 上海 200093

摘要: 葫芦脲(CB[n])及其衍生物是由 n 个甘脲单元连接成的穴状分子, 因其结构特殊, 受到广泛的关注与研究。本文综述了CB[n]的性质、合成以及近年来CB[n]在分子开关、催化剂、药物载体等方面的研究进展。

关键词: 葫芦脲; 性能; 合成; 应用

中图分类号: G64; O6

Research Progress of Cucurbit[n]uril

LIU Haiyang, WANG Xia, ZOU Hua*

College of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, P. R. China.

Abstract: Cucurbit[n]urils (CB[n], $n = 5-8$ of glycouril units), a class of barrel-shaped macrocyclic cavitand, have been receiving considerable attention in recent years. The aim of this review is to summarize the recent developments on the synthesis, properties and applications of CB[n]. The applications of CB[n] in molecular switches, catalysts and drug carriers are highlighted.

Key Words: Cucurbit[n]uril; Property; Synthesis; Application

1 引言

CB[n]即葫芦脲, 又叫瓜环。CB[n]具有特殊的结构, 形状似葫芦, 两端有开口空腔, 具有较高的刚性等。自从超分子化学诞生以来, 在这30年里, 超分子化学发展迅速。从而, 继杯芳烃、冠醚、环糊精^[1,2]之后, 葫芦脲成为很受关注的一种大环主体分子, 由于CB[n]与很多客体分子有很强的键合, 因此得到了广泛研究。CB[n]的用途非常广泛, 有很好的前景。目前, CB[n]的应用领域主要如下: 超分子催化反应器、药物载体、分子开关、囊泡、水凝胶等^[3,4]。本文概述了CB[n]的结构特性、合成以及近年来在分子开关、催化剂、药物载体等应用方面的研究。

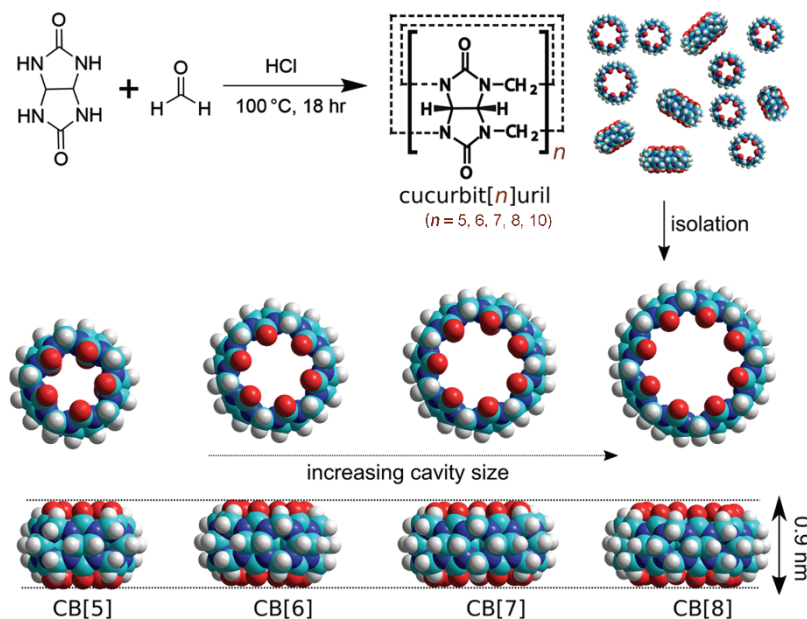
2 葫芦脲及其衍生物的合成

1905年, Behrend等^[5]用尿素、乙二醛和甲醛在酸性条件下进行缩合反应制备出新的物质, 但当时并没有确定其结构和性质。1981年, Freeman等^[6]制备出了由甲基桥连的大环甘脲六聚物(CB[6]), 由于得到的产物结构形似葫芦, 因此这种物质被他们命名为“葫芦脲”(图1)^[7]。2000至2002年间, Kim等^[8]和Day等^[9]改变了Behrend的初始反应条件, 合成分离了带有不同个数甘脲单元的葫芦脲同系物(CB[n], $n = 5-8, 10$)。

收稿: 2017-08-18; 录用: 2017-09-22; 网络发表: 2017-10-09

*通讯作者, Email: hua.zou@usst.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(51503123)

图1 CB[n]的合成及部分CB[n]结构图^[7]

继 Kim 和 Day 等合成 CB[n] ($n = 5-8, 10$)之后, CB[n]家族不断发展,新成员不断增加,包括功能化的 CB[n]、反向 CB[n]等。由于 CB[n]及其衍生物在水等常用溶剂中溶解性很差,极大地限制了 CB[n]家族的应用,因此, CB[n]家族的改性得到了广泛研究。由于 CB[n]具有很好的化学稳定性,导致在很长一段时间内,大部分人认为不能对 CB[n]进行直接取代。但是, Kim 等^[10]将 CB[6]和过硫酸钾在水溶液中反应,得到全羟基 CB[n] ($n = 5-8$),产率分别为 42%、45%、5%、4%。这种方法的机理还不是很清楚,但是可以直接将羟基引入到 CB[n]的腰部。接入羟基改性后的 CB[n]在 DMSO、DMF 等溶剂中的溶解度明显变强。陶朱等^[11]用五甲基 CB[5]直接进行羟基化,得到了五甲基十羟基 CB[5],产物的溶解性比 CB[5]系列衍生物高很多。另外,陶朱等^[12]用 3 α -甲基胍合成了部分甲基取代葫芦脲(PMeCB[5]、HMeCB[6]),研究发现部分甲基取代的葫芦脲在水、DMSO 和甲醇中溶解度很高。Sindelar 等^[13]发现在盐酸催化下,2,4-二甲基甘脲与甲醛之间缩合得到竹 6 脲(Bambus[6]uril),产物可以进一步改性,在很多有机溶剂中溶解度提高。Isaacs 等^[14]制备了非循环的葫芦脲(结构不呈周期变化),产物的溶解性得到了极大的改善。这些化合物在一定程度上解决了传统葫芦脲修饰困难、溶解性较差的问题,具有非常重要的意义, CB[n]的应用得到了极大的发展。

3 葫芦脲的结构与特性

CB[n]是不同胍单元通过亚甲基连接而成的穴状化合物(图2)^[15]。CB[n] ($n = 5, 6, 7, 8$)的结构参数如表1所示^[16]。

CB[n]的空腔疏水,两端开口且大小相同,两头小中间大且由羰基环绕而成。CB[n]结构具有刚性,进行主客体结合时有出色的结合强度和结合选择性。CB[n]能够通过空腔的疏水作用、羰基的氢键作用等来键合各种有机分子。由于 CB[n]不同大小尺寸对结合选择性有很大影响,因此 CB[n]选择极性和尺寸大小合适的客体分子形成包结物。CB[n]的热稳定性比较高,溶解性比较差,一般难溶于有机溶剂和水,溶于强酸^[17-20]。

4 葫芦脲及其衍生物的应用

4.1 分子开关

分子开关是建立在分子水平上的一个可逆过程,随着外界条件(温度、pH、光照等)的改变,分

子的结构也发生改变,从而表现出一些特殊的性质。目前大多超分子开关是以杯芳烃为主体。CB[n]也可以用于分子开关,如 pH 响应分子开关、热响应分子开关、电化学响应分子开关等。pH 响应分子开关, Kim 等^[21]合成了一种分子开关,调节 pH 可以使其从一个状态转变到另一个状态,通过 pH 刺激和热活化可以使 CB[6]恢复到初始状态,这种方法可以很容易控制 CB[6]的状态(图 3);此外,

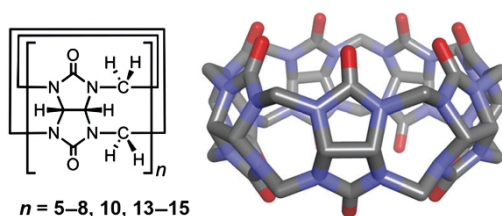


图 2 CB[n]的结构示意图^[15]

表1 CB[n] ($n = 5, 6, 7, 8$)的结构数据^[16]

CB[n]	端口直径/nm	空腔直径/nm	空腔体积/nm ³	外径/nm	高度/nm
CB[5]	0.24	0.44	0.082	1.31	0.91
CB[6]	0.39	0.58	0.164	1.44	0.91
CB[7]	0.54	0.73	0.279	1.60	0.91
CB[8]	0.69	0.88	0.479	1.75	0.91

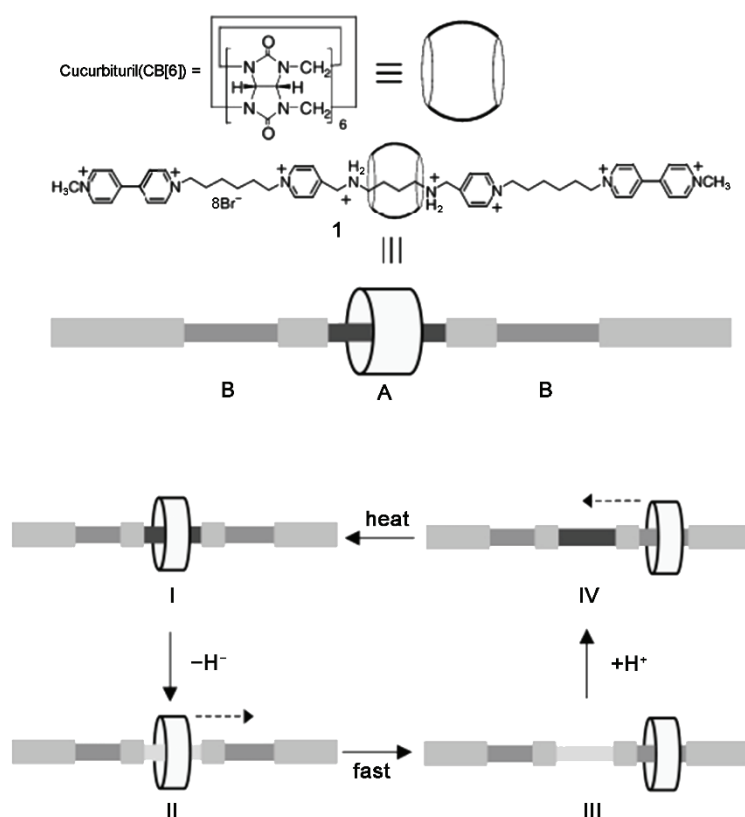


图 3 pH 热响应分子开关^[21]

Sindelar 等^[22]报道了 pH 触发的基于 CB[6]的轮烷分子开关。热响应分子开关, Tuncel 等^[23]用 CB[6]作为催化剂, 催化 1,3-偶极环加成反应, 得到的产物对热量有响应。电化学响应分子开关, Yuan 等^[24]用 CB[7]作为主体, 二茂铁作为客体分子, 通过主客体作用合成了电化学响应的分子体系, 从而实现了电化学控制的葫芦脲的往复运动。此外, CB[n]还被应用于荧光分子开关、人工分子机器设计等方面。

4.2 超分子催化剂

CB[n]有选择性高、可控、优良的分子识别及与客体分子的可逆包含等优点, 使其成为纳米反应器/催化剂研究的重点选择对象之一, 并逐渐发展为 CB[n]研究的一个热门方向。CB[n]作为催化的反应容器已经涉及到很多方面, 如光反应、热反应、抑制反应和多相反应等。Mock 等^[25]最早用 CB[6]作催化剂, 催化叠氮分子和端炔分子进行环加成反应, 发现极大地提高了反应速率, 约为无催化剂条件下进行环加成反应速率的 10^5 倍, 同时发现 CB[6]具有专一性。Wieland 等^[26]报道 CB[6]作为催化剂在酸性条件下催化分解叠氮基氨基烷烃具有潜在价值。4-叠氮丁基-1-胺形成了迄今为止最稳定的络合物, 在酸性条件下, CB[6]对 4-叠氮丁基-1-胺的催化分解有显著作用。

Wang 等^[27]报道了 CB[8]催化氧化芳基醇、烯丙基醇、烷基醇为醛的效果(图 4), CB[8]的催化能力与基质的结构之间有一定关系, 结果显示, CB[8]催化芳基醇和烯丙基醇的效果好于催化烷基醇, 在 CB[8]存在下, 芳基醇和烯丙基醇转化率增加 30%–50%。催化选择性表明 2-碘酰基苯甲酸(IBX)氧化通过稳定的 α 碳负离子中间体进行, 超分子催化效果与 α 碳负离子的电子密度和反应度有关。

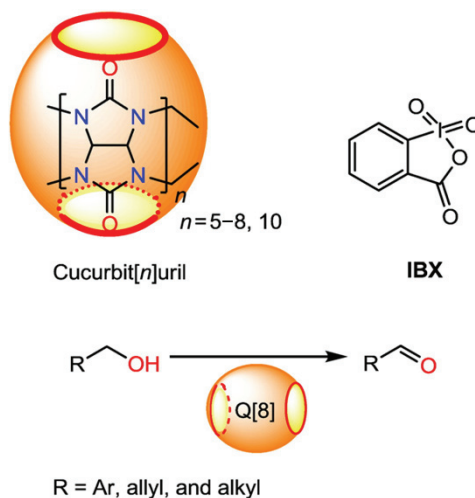


图 4 催化醇为醛^[27]

Premkumar 等^[28]在碱性水溶液中, 以 CB[7]作为具有生物相容性的还原剂和保护剂, 通过一步法合成了蜂窝状钯纳米簇(图 5)。这种方法可以用来合成其他贵金属纳米粒子, 如金、银、铂等。由于 CB[7]独特的结构, 它可以制备钯纳米簇蜂窝状结构。用制备的钯纳米簇在室温下还原对硝基苯酚, 结果显示钯纳米团簇具有较好的催化活性。和传统聚合技术相比, 该方法是一种简单且绿色的方法。

此外, Lima 等^[29]发现氧化钒-CB[6]的复合物在密闭的非均相催化氧化反应效果很好。Zou 等^[30]用磷酸铯和碳酸铯制备 CsPW (磷酸铯钨), 进而制得 CsPW-CB[7], 把 CsPW-CB[7]作为催化剂, 通过酯交换反应, 将废食用油直接转变成生物柴油。结果表明, CsPW-CB[7]催化剂具有良好的催化性能, 其在生物柴油生产中有较好的应用前景。Wu 等^[31]在制备聚合物纳米复合材料时, 用 CB[7]作为“超分子锚”, 同时 CB[7]作为稳定配体, 将催化转变的金属纳米粒子固定到接有甲基紫精的聚合

物胶体的表面(图 6)。这种方法不仅简单,还可以控制纳米复合材料的尺寸,形态和组成。该小金属纳米粒子赋予纳米复合材料在催化方面巨大的潜力。

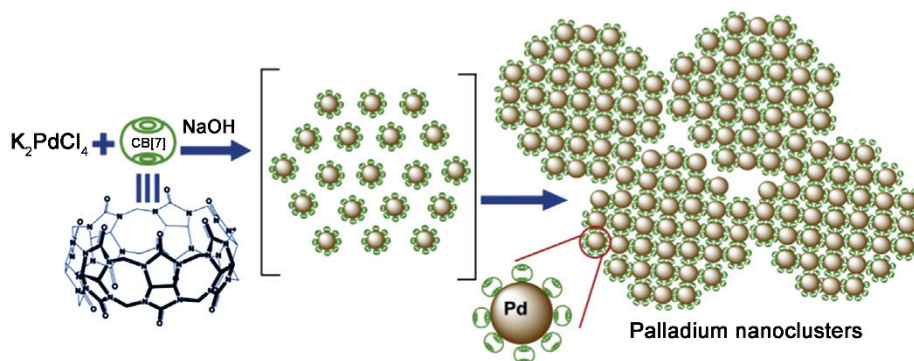


图 5 合成钯纳米簇^[28]

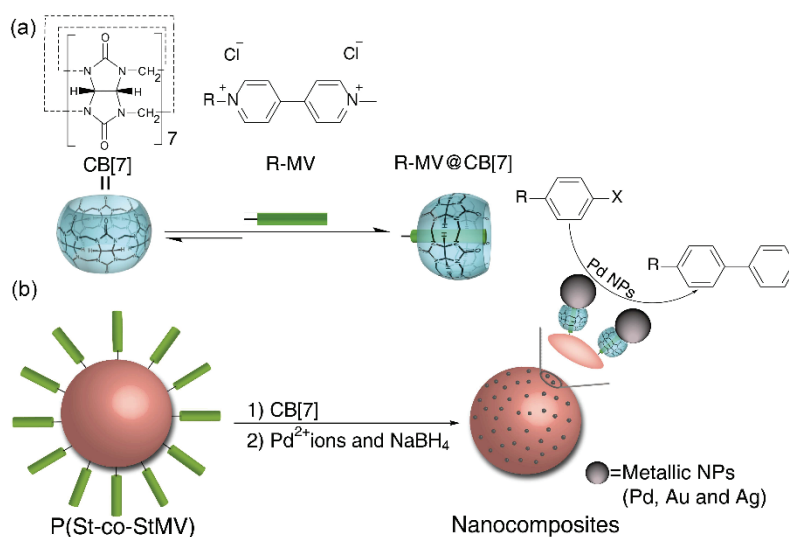


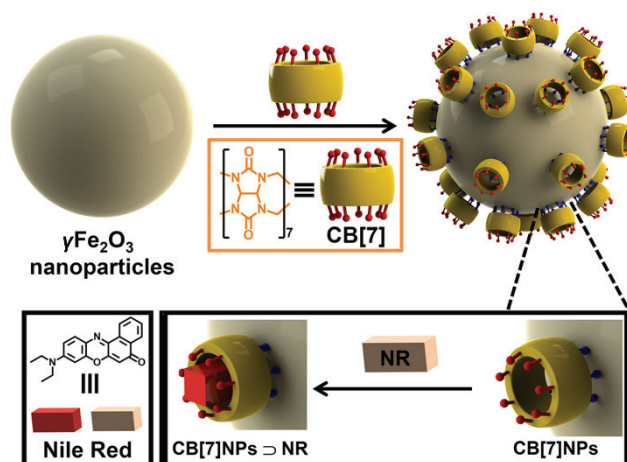
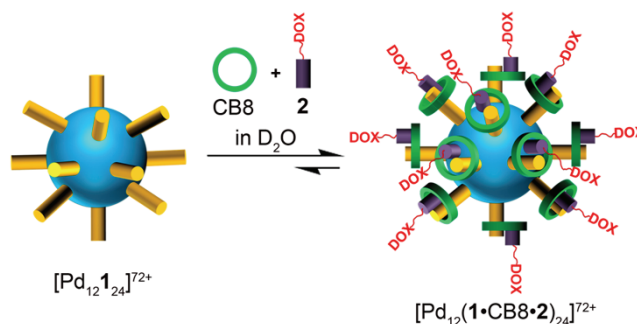
图 6 CB[7]催化制备聚合胶体^[31]

4.3 医药

在药物传递研究中,评估载体至关重要的特性是生物相容性,以确保药物的安全释放和细胞毒性的最小化。传统化疗具有两大缺点:毒性强和抗药性强。CB[n]化学稳定性优异、生物毒性低,通过非共价键作用,可以让药物靶向释放,从而有效解决这一问题^[32-34]。此外,CB[n]的空腔与药物通过配合作用,不仅可以改善药物的释放性能,还能降低药物使用的副作用^[35,36]。因此,CB[n]家族受到了广泛研究。

2005年, Kim等^[37]发现,CB[7]与奥沙利铂在水中形成的1:1的稳定包结物可以在治疗癌症过程中表现出两大优点。第一,CB[7]可以增加药物的稳定性;第二,CB[7]可以减弱药物的副作用。Day等^[38]发现,将双核的铂封在CB[7]中形成的包结物可以降低铂对细胞的毒性。Trabolsi等^[39]设计了CB[7]-氧化铁纳米粒子用于药物输送(图 7),CB[7]-氧化铁纳米粒子对非癌细胞没有毒性,这在治疗癌症中有着潜在的喜人价值。Isaacs等^[40]用CB[8]包结金属有机多面体将阿霉素输送到癌细胞(图 8)。

Wang等^[41]报道,可活化的光敏剂(aPSs)已经成为有希望的光动力学治疗(PDT)药物,用于同时成像和选择性消融癌症。然而,普遍使用的合成aPSs的传统方法,设计复杂,合成繁琐,在一定程

图7 CB[7]-氧化铁纳米粒子^[39]图8 CB[8]包结金属有机多面体^[40]

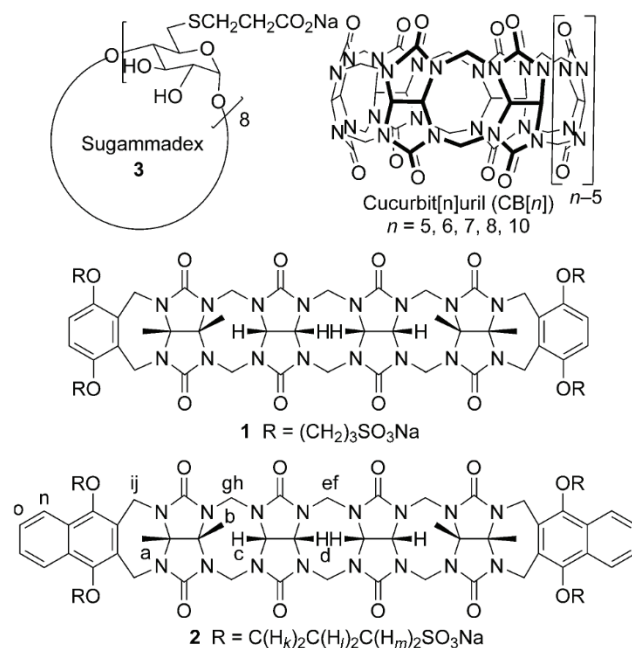
度上限制了 aPSs 的使用。该系统基于生物素化的甲苯胺蓝(TB-B)与 CB[8]的主客体相互作用,形成了 $2\text{TB-B@CB}[8]$ 。这个建立的系统可以在肿瘤中实现选择性积累,增强癌症成像。这项工作较为简单,通过调节超分子,为 aPSs 构建提供了一种新颖有前途的思路。

目前,临床麻醉的重大进展是通过将 γ -环糊精衍生物舒更葡糖作为分子容器与麻醉药物结合,但是可能产生过敏反应和出血副作用。此外, $\text{CB}[n]$ 是继环糊精之后的一种新的大环主体分子,可以与很多客体有很强的键合。因此, $\text{CB}[n]$ 有可能比环糊精更适合应用于医疗麻醉。Isaacs 等^[14,42]制备了非循环的葫芦脲(图 9),由于产物结构不循环,能够弯曲亚甲基桥连接的昔脲低聚物骨架,扩展空腔,从而可以容纳大的客体分子。非循环的葫芦脲溶解度非常好,对于一些溶解性差的药物,非循环的葫芦脲可以与其经过主客体作用结合,从而改善药物的溶解性,例如其极大地提高了药物药剂紫杉醇在水中的溶解度,非循环葫芦脲在增加疏水药物溶解度的同时,有可能解决舒更葡糖的缺点,因此非循环的葫芦脲有很大的研究价值。

在很多药物剂型应用方面, $\text{CB}[n]$ 显示出用作赋形剂的价值,包括肿瘤学、感染、心血管疾病和生物诊断等。到目前为止, $\text{CB}[n]$ 被制成一系列剂型,包括口服固体片剂、局部霜剂、滴眼剂、可植入凝胶和鼻插入物,而且被证明人类使用是相对安全的。虽然 $\text{CB}[n]$ 水溶性差,但是通过加入生物相容性盐和依赖身体对 pH 的自我调节等方法,可以配制许多剂型。然而,在人类身上进行测试之前,还有很多需要解决的问题,比如,不同赋形剂间的相互作用,以及长期使用的副作用。

4.4 其他应用

随着对 $\text{CB}[n]$ 研究的不断深入, $\text{CB}[n]$ 被广泛用于其他领域。Wilkie 等^[43]用蒙脱土修饰 CB[6]得到

图9 舒更葡糖及非循环的葫芦脲^[42]

的产物以及CB[6]均有阻燃作用，可以用作新型阻燃剂。Li等^[44]用CB[8]将蛋白质固定在固体基质表面，CB[8]起到粘结剂的作用，从而形成蛋白质栈。Scherman等^[45]发现，CB[5]和CB[7]可以分离含有亚纳米级的金纳米离子，这可以应用于表面增强拉曼光谱。Zhang等^[46]将聚多巴胺(PDA)涂层到CB[7]表面，应用于毛细管气体色谱固定相，制备的PDA-CB[7]色谱柱性能优异，显示出弱极性。

5 总结与展望

目前，CB[n]已被应用到很多领域，如催化剂、药物载体和传感器等。虽然百年前就已经发现了CB[n]，但是对于CB[n]的研究还有待深入。CB[n]分子结构特殊，而且有包结性质，受到了科学家愈来愈多的关注。随着发展，新的CB[n]及其衍生物不断被发现。此外，客体分子各种各样，CB[n]分子的应用愈加广泛，如在色谱固定相、离子通道、囊泡、氢气存储、抗生素制备等方面^[47-50]。CB[n]分子的直接功能化，极大扩展了CB[n]化学的研究领域，CB[n]分子的超分子化学研究也将迎来新的高潮。此外，在CB[n]结构上引入极性基团，合成出多种CB[n]衍生物后，大大增加了其在水中和有机溶剂中的溶解度。CB[n]的研究者有着新的机遇的同时，还面临着巨大挑战。CB[n]同系物的产率低、分离难、合成条件苛刻；另外，羟基CB[n]衍生物的分离很难，广大学者和科研人员还需要解决这些问题。但是我们相信，随着对瓜环超分子化学的深入探索，CB[n]一定会在众多研究领域得到更多的实际应用。

参考文献

- [1] 吴亚卿, 李代禧, 李保国, 王娟. 上海理工大学学报, **2007**, 29 (4), 315.
- [2] 李代禧, 刘亿淑, 张建民, 陈正隆. 上海理工大学学报, **2007**, 29 (4), 373.
- [3] 陈秀丽, 王真, 崔艳婷, 邹大鹏. 大学化学, **2014**, 29 (3), 41.
- [4] Kim, K. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31 (2), 96.
- [5] Behrend, R.; Meyer, E.; Rusche, F. I. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 339 (1), 1.

- [6] Freeman, W. A.; Mock, W. L.; Shih, N. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (24), 7367.
- [7] Barrow, S. J.; Kasera, S.; Rowland, M. J.; del Barrio, J.; Scherman, O. A. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (22), 12320.
- [8] Jung, I. S.; Kim, S. Y.; Lee, E.; Kang, J. K.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (3), 540.
- [9] Day, A. I.; Blanch, R. J.; Arnold, A. P.; Lorenzo, S.; Lewis, G. R.; Dance, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (2), 275.
- [10] Jon, S. Y.; Selvapalam, N.; Oh, D. H.; Kang, J. K.; Kim, S. Y.; Jeon, Y. J.; Lee, J. W.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (34), 10186.
- [11] 尉震, 林景祥, 薛赛凤, 祝黔江, 陶朱. 贵州大学学报: 自然科学版, **2007**, *24* (3), 313.
- [12] Lin, J. X.; Zhang, Y. Q.; Zhang, J. X.; Xue, S. F.; Zhu, Q. J.; Tao, Z. *J. Mol. Struct.* **2008**, *875* (1–3), 442.
- [13] Svec, J.; Necas, M.; Sindelar, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *122* (13), 2428.
- [14] Ma, D.; Hettiarachchi, G.; Nguyen, D.; Zhang, B.; Wittenberg, J. B.; Zavalij, P. Y.; Briken, V.; Isaacs, L. *Nat. Chem.* **2012**, *4* (6), 503.
- [15] Murray, J.; Kim, K.; Ogoshi, T.; Yao, W.; Gibb, B. C. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (9), 2479.
- [16] Cong, H.; Ni, X. L.; Xiao, X.; Huang, Y.; Zhu, Q. J.; Xue, S. F.; Tao, Z.; Lindoy, L. F.; Wei, G. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *47* (27), 4335.
- [17] Liu, J.; Tan, C. S. Y.; Lan, Y.; Scherman, O. A. *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217* (3), 319.
- [18] 黄文忠, 占田广, 林泓, 赵新. 化学进展, **2016**, *28* (2), 165.
- [19] 董运红, 曹利平. 化学进展, **2016**, *28* (7), 1039.
- [20] Yang, L. L.; Liu, X. G.; Tan, X. X.; Yang, H.; Wang, Z. Q.; Zhang, X. *Polym. Chem.* **2013**, *5* (2), 323.
- [21] Lee, J. W.; Kim, K.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2001**, 1042.
- [22] Kolman, V.; Kulhanek, P.; Sindelar, V. *Chem. Asian J.* **2010**, *5* (11), 2386.
- [23] Tuncel, D.; Ozsar, O.; Tiftik, H. B.; Salih, B. *Chem. Commun.* **2007**, 1369.
- [24] Peng, L.; Feng, A. C.; Huo, M.; Yuan, J. Y. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13005.
- [25] Mock, W. L.; Irra, T. A.; Wepsiec, J. P.; Manimaran, T. L. *J. Org. Chem.* **1983**, *48* (20), 3619.
- [26] Wieland, M.; Mieusset, J. L.; Brinker, U. H. *Tetra. Lett.* **2012**, *53* (33), 4351.
- [27] Wang, Y. H.; Cong, H.; Zhao, F. F.; Xue, S. F.; Tao, Z.; Zhu, Q. J.; Wei, G. *Catal. Commun.* **2011**, *12* (12), 1127.
- [28] Premkumar, T.; Geckeler, K. E. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *148* (3), 772.
- [29] de Lima, S. M.; Gomez, J. A.; Barros, V. P.; Vertuan, G. D.; Assis, M. D.; Graeff, C. F. D.; Demets, G. J. F. *Polyhedron* **2010**, *29* (15), 3008.
- [30] Li, L.; Zou, C. J.; Zhou, L.; Lin, L. *Renew. Energ.* **2017**, *107*, 14.
- [31] Wu, Y. C.; Lan, Y.; Liu, J.; Scherman, O. A. *Nanoscale* **2015**, *7* (32), 13416.
- [32] Assaf, K. I.; Nau, W. M. *Supramol. Chem.* **2014**, *26* (9), 657.
- [33] Chen, T. *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2010**, *62* (13), 1257.
- [34] Danquah, M. K.; Zhang, X. A.; Mahato, R. I. *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2011**, *63* (8), 623.
- [35] Oun, R.; Floriano, R. S.; Isaacs, L.; Rowan, E. G.; Wheate, N. J. *Toxicol Res.* **2014**, *3* (6), 447.
- [36] 侯昭升, 谭业邦, 黄玉玲, 张翼, 周其凤. 高分子学报, **2005**, No. 4, 491.
- [37] Jeon, Y. J.; Kim, S. Y.; Ko, Y. H.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3* (11), 2122.
- [38] Wheate, N. J.; Day, A. I.; Blanch, R. J.; Arnold, A. P.; Cullinane, C.; Collins, J. G. *Chem. Commun.* **2004**, 1424.
- [39] Trabolssi, A.; Skorjanc, T.; Benyettou, F.; Olsen, J. C. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (35), 8333.
- [40] Samanta, S. K.; Moncelet, D.; Briken, V.; Isaacs, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (43), 14488.
- [41] Wang, X. Q.; Lei, Q.; Zhu, J. Y.; Wang, W. J.; Cheng, Q.; Gao, F.; Sun, Y. X.; Zhang, X. Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (35), 22892.
- [42] Ma, D.; Zhang, B.; Hoffmann, U.; Sundrup, M. G.; Eikermann, M.; Isaacs, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (45), 11358.
- [43] Cai, G. P.; Matusinovic, Z.; Yi, D. Q.; Mariappan, T.; Shukla, R.; Rathore, R.; Wilkie, C. A. *Acs Sym. Ser.* **2012**, *1118*, 69.
- [44] Yang, H. W.; An, Q.; Zhu, W.; Li, W. N.; Jiang, Y.; Cui, J. C.; Zhang, X.; Li, G. T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10633.
- [45] Jones, S. T.; Taylor, R. W.; Esteban, R.; Abo-Hamed, E. K.; Bomans, P. H. H.; Sommerdijk, N. A. J. M.; Aizpurua, J.; Baumberg, J. J.; Scherman, O. A. *Small* **2014**, *10* (21), 4298.
- [46] Zhang, Y. F.; Qi, M. L.; Fu, R. N. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27* (1), 88.
- [47] Liu, J.; Lan, Y.; Yu, Z. Y.; Tan, C. S. Y.; Parker, R. M.; Abell, C.; Scherman, O. A. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (2), 208.
- [48] Lazar, A. I.; Biedermann, F.; Mustafina, K. R.; Assaf, K. I.; Hennig, A.; Nau, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (39), 13022.
- [49] Sayed, M.; Pal, H. *J. Mater. Chem.* **2016**, *4* (14), 2685.
- [50] Zhou, L.; Zou, C. J.; Gu, T.; Li, X. K.; Shi, Y. J. *J. Petrol. Sci. Eng.* **2017**, *149*, 65.