

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 修饰 $\beta$ -环糊精/4-(*N,N*-二甲氨基)-苯甲酸-2'-乙基己基酯笼型包结物研究

杜新贞\* 周 嵘 陶小娟 王芳平 陈 慧

(西北师范大学化学系, 兰州 730070)

**摘要** 用分子光谱法研究了甲基- $\beta$ -环糊精(M-CD)和羟丙基- $\beta$ -环糊精(HP-CD)与4-(*N,N*-二甲氨基)-苯甲酸-2'-乙基己基酯(EHDAB)分子间的包结作用. 结果表明, 柔性的2'-乙基己基和刚性的芳香端都包结在M-CD和HP-CD空腔中, 形成了2:1笼型主-客体包结物. 疏水性2'-乙基己基在包结物的热力学稳定性中起重要作用, 亲水性M-CD和HP-CD将EHDAB增溶在水中, 提高了EHDAB分子的紫外吸收程度, M-CD和HP-CD空腔抑制了光诱导EHDAB分子内扭转电荷转移, 显著提高了EHDAB的光化学稳定性, 增强了其抗氧化性, 降低了酸碱性水解程度, 包结物的热稳定性与所用主体环糊精相当.

**关键词:** 紫外吸收剂, 环糊精, 主-客体包结物, 光化学稳定性, 分子内扭转电荷转移, 抗氧化性  
**中图分类号:** O648, O644

## A Study of Cage-type Inclusion Complexes of Modified $\beta$ -cyclodextrins with 2'-ethylhexyl-4-(*N,N*-dimethylamino)-benzoate

DU, Xin-Zhen\* ZHOU, Rong TAO, Xiao-Juan WANG, Fang-Ping CHEN, Hui

(Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, P. R. China)

**Abstract** The inclusion of 2'-ethylhexyl-4-(*N,N*-dimethylamino)-benzoate (EHDAB) into methylated  $\beta$ -cyclodextrin (M-CD) and 2'-hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin (HP-CD) was examined using molecular spectra. Both the flexible 2'-ethylhexyl chain and the rigid aromatic moiety of EHDAB were encapsulated within the cavity of M-CD and HP-CD, respectively. EHDAB was stabilized within the 2:1 cage-type host-guest inclusion complexes. The hydrophobic 2'-ethylhexyl tail greatly contributes to the extraordinarily stable complexes. M-CD and HP-CD increased the water solubility of EHDAB. The enhanced absorbance of EHDAB was obtained, and the photo-induced twisted intramolecular charge transfer of EHDAB was greatly suppressed by the restricted shape and size of the cavity. The photodegradation of EHDAB was markedly reduced in aqueous solution. EHDAB was still stable in alkaline solutions of M-CD and HP-CD. Anti-oxidation and thermal stability were appreciably promoted at the same time.

**Keywords:** UV absorber, Cyclodextrins, Host-guest inclusion complexes, Photostability, Twisted intramolecular charge transfer, Anti-oxidation

长久的紫外线辐射能引起皮肤红斑<sup>[1]</sup>和灼伤<sup>[2]</sup>, 促使皮肤过早老化<sup>[3]</sup>, 损伤皮肤内的免疫细胞, 引起系统性的免疫功能抑制<sup>[4]</sup>. 为保护皮肤, 有效地减少紫外线吸收, 常在化妆品中添加具有防晒功效的紫

外吸收剂<sup>[5]</sup>. 处于激发态的紫外吸收剂分子可通过发热、发光、与邻近分子相互作用或光降解方式损失其能量<sup>[6]</sup>. 其中, 光降解方式可导致防晒效能下降和产生具有潜在危害的光化学产物, 造成皮肤刺激和过

Received: March 3, 2006; Revised: March 29, 2006. \*Correspondent, E-mail: duxz@nwnu.edu.cn; Tel: 0931-7971455.

甘肃省自然科学中青年基金(ZS011-A25-011-Z)和西北师范大学二期科技创新基金(NWNU-KJXGC-02-09)资助项目

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

敏现象<sup>[7]</sup>,因此,用作紫外吸收剂的必要条件是其高光化学稳定性;另外,为提高防晒化妆品对皮肤的保护效果,紫外吸收剂也应完全溶解在配方所使用的制剂中<sup>[8]</sup>,为此,化妆品中紫外吸收剂的种类和用量受到了严格限制<sup>[9]</sup>.4-(*N,N*-二甲氨基)-苯甲酸-2'-乙基己基酯(EHDAB,结构式见图1)是一种良好的UV-B区(280~320 nm)紫外线吸收剂,在防晒化妆品中被广泛使用,它对皮肤的接触过敏作用已有报道<sup>[10]</sup>.近年来,由于环糊精(CDs)的安全性得以证实,已经在医药学方面得到了许多实际应用<sup>[11]</sup>,HP-CD对溶液和防晒乳中EHDAB光化学稳定性影响的初步研究已有报道<sup>[12]</sup>,需对 $\beta$ -CD及其衍生物与EHDAB的结合位点及所形成包结物结构和理化性质的关系做进一步研究.本文从分子水平评估了修饰 $\beta$ -CD(甲基- $\beta$ -环糊精(M-CD)和羟丙基- $\beta$ -环糊精(HP-CD))与EHDAB包结物的结构和性质,从而可加深对EHDAB紫外吸收过程的认识,进一步扩大环糊精的实际应用.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Perkin-Elmer LS-55B型荧光分光光度计,Agilent 8453型紫外-可见分光光度计,瓦里安Mercury Plus AS400型核磁共振仪,Nicolet 670 FT-IR红外光谱仪,Perkin Elmer 6300 Pyris Diamond差热分析仪,pHS-3C型数显酸度计,分子的相对大小用Cambridge Soft的Chem3D软件在微型计算机上估算.

$\beta$ -CD、M-CD和HP-CD(山东新大精细化工有限公司)使用前分别用二次蒸馏水和丙酮水溶液纯化三次,配制成 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液,除特别说明外,环糊精浓度均为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;EHDAB(美国Aldrich公司,纯度>98%)配制成 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇溶液,避光保存;30%过氧化氢溶液(山东莱阳双双化工有限公司)用作氧化剂,磷酸二氢钾(天津化学

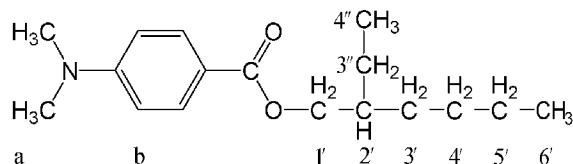


图1 4-(*N,N*-二甲氨基)-苯甲酸-2'-乙基己基酯(EHDAB)的化学结构

Fig.1 Chemical structure of 2'-ethylhexyl-4-(*N,N*-dimethylamino)-benzoate(EHDAB)

试剂二厂)用来调节溶液pH(pH=6.80),各试剂均为分析纯;全部溶液用二次蒸馏水配制.

### 1.2 实验方法

准确移取一定体积 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的EHDAB甲醇溶液,加入到带有刻度的具塞试管中,按不同实验要求加入环糊精溶液和缓冲溶液,用二次蒸馏水稀释至10 mL.混合均匀后,避光静置1h后进行光谱分析.

准确移取一定体积 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的EHDAB甲醇溶液,加入到带有刻度的100 mL聚四氟乙烯杯中,不加或加入环糊精溶液使EHDAB最终浓度保持在 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,用缓冲溶液调节溶液pH为6.80,用二次蒸馏水稀释至25 mL.混合均匀后,避光静置1h,在距离250 W高压汞灯下18 cm处光照,用风扇空气降温,不同时间间隔取样,用荧光分析法测定EHDAB未降解余量;对于单纯EHDAB的光降解,光照后样品水溶液中加入HP-CD,其浓度保持在 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,避光静置1h达到包结反应平衡后,再用荧光分析法测定单纯EHDAB未降解余量;光照样品与相应未经光照的样品溶液对比,估算EHDAB的光降解分数.氧化降解实验参照此法进行.

准确移取含有0.125 mmol的EHDAB溶液于50 mL烧杯中,加入含有0.25 mmol M-CD或HP-CD的溶液,所得混浊溶液在室温避光条件下连续搅拌至澄清透明,减压条件下用旋转蒸发器浓缩,离心分离沉淀,40 °C真空干燥48 h,得到粉末状包结物,用于FT-IR、NMR和差热分析测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱表征

EHDAB分子在280~320 nm有强吸收,由于其2'-乙基己基疏水性强,在水中溶解度很小.图2示出了环糊精对EHDAB吸收光谱的影响.EHDAB单独存在时,吸光度较小(图2a),M-CD(图2b)和HP-CD(图2c)的加入可显著提高EHDAB对光的吸收程度,而且伴随有吸收波长的红移,该现象说明M-CD和HP-CD均分别与EHDAB产生了包结作用.

激发诱导产生分子内扭转电荷转移(TICT)的化合物可发射双重荧光,长波长荧光(A带)来源于TICT激发态,短波长荧光(B带)来源于正常激发态<sup>[13]</sup>,研究发现TICT激发态对其周围微环境的极性极为敏感<sup>[14]</sup>,环糊精与TICT化合物的包结作用可对TICT

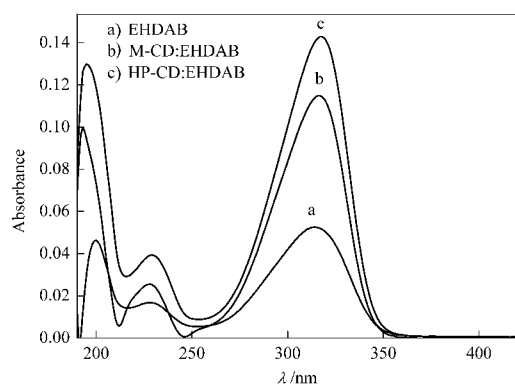


图2 EHDAB及其包结物的吸收光谱

Fig.2 Absorption spectra of EHDAB and its complexes

$c(\text{EHDAB}): 6.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; M-CD: methylated  $\beta$ -cyclodextrin, HP-CD: 2-hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin

荧光产生显著影响<sup>[15-16]</sup>. 在甲醇、乙醚和环己烷溶剂中, EHDAB 分子只能产生荧光 B 带(图略); 在纯水中, EHDAB 在 A 和 B 带之间又产生一个宽而无特征的新荧光带(见图 3a), 其激发波长(313 nm)比双重荧光的激发波长(286 nm)长得多, 此处荧光可归因为基态多聚体荧光; 但在 $\beta$ -CD 的水溶液中(图 3b), 紫外光激发可诱导 EHDAB 分子产生典型的双重荧光, 说明 $\beta$ -CD 与 EHDAB 分子产生了包结作用<sup>[15]</sup>, 在水溶液中形成主-客体包结物, 从而使基态多聚体解离; 如图 3c 和图 3d 所示, M-CD 和 HP-CD 完全消除了 EHDAB 多聚体荧光, 说明亲水性强的 M-CD 和 HP-CD 与 EHDAB 分子作用生成了包结物, 从而使 EHDAB 增溶在水溶液中, 然而, M-CD 和 HP-CD 极大地抑制了 EHDAB 分子的双重荧光, 尤其是 TICT 荧光, 揭示了 TICT 激发态在 M-CD 和

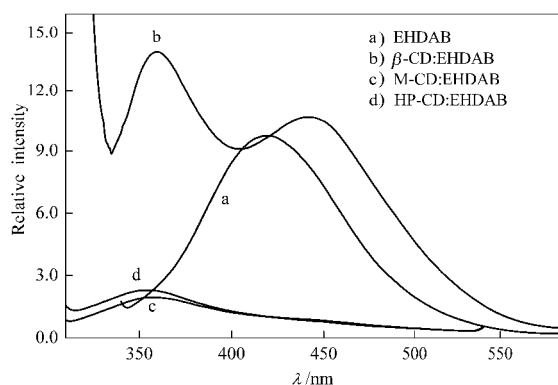


图3 EHDAB及其包结物的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of EHDAB and its complexes

$c(\text{EHDAB}): 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

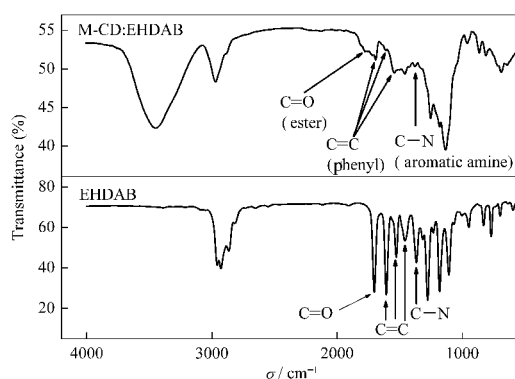


图4 EHDAB及其包结物的红外光谱

Fig.4 IR spectra of EHDAB and its complex

HP-CD 空腔微环境中不能被稳定化, EHDAB 分子内二甲氨基不能绕氮-苯环间单键产生有效旋转<sup>[17]</sup>, 表明M-CD和HP-CD空腔口处甲基和羟丙基对 TICT 激发态产生了显著影响.

图 4 示出了 EHDAB 及其 M-CD 包结物的 IR 光谱. EHDAB 本身羰基伸缩振动吸收频率为  $1704 \text{ cm}^{-1}$ , 苯基骨架振动吸收频率分别为  $1608$ 、 $1528$  和  $1458 \text{ cm}^{-1}$ , 芳胺 C—N 伸缩振动吸收频率为  $1277 \text{ cm}^{-1}$ ; 与 M-CD 形成包结物后, EHDAB 的羰基伸缩振动吸收频率为  $1695 \text{ cm}^{-1}$ , 苯基骨架振动吸收频率分别为  $1611$ 、 $1525$  和  $1457 \text{ cm}^{-1}$ , 芳胺 C—N 伸缩振动吸收频率为  $1286 \text{ cm}^{-1}$ , 与 EHDAB 本身相比, 羰基和芳胺 C—N 伸缩振动吸收频率分别向短波数和长波数位移了  $9 \text{ cm}^{-1}$ . 由于 EHDAB 在包结物中质量分数仅为  $18.69\%$ , 其特征吸收相对强度较小.

NMR 可进一步为 EHDAB 与 M-CD 的结合部位提供相关信息, 表 1 列出了 EHDAB 及其 M-CD 包结物的  $^1\text{H}$  NMR 化学位移. 与 EHDAB 本身的质子峰位相比, M-CD 对 EHDAB 的包结作用导致 2'-乙基己基的质子峰向低场移动, 尤其是与氮氮相近的质子峰向低场位移更为显著, 说明 EHDAB 分子的 2'-乙基己基端和 4-(*N,N*-二甲氨基)-苯基端都与

表1 EHDAB及其包结物的 $^1\text{H}$  NMR 化学位移Table 1  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of free EHDAB and its inclusion complex\*

	6'-H	4"-H	3',4',5'-H	3"-H	2'-H	1'-H	a-H	b-H
EHDAB	0.827	0.855	1.246	1.341	1.587	4.078	2.943	6.648
M-CD: EHDAB	0.851	0.877	1.281	1.365	1.628	4.097	2.998	6.699
$\Delta\delta^{**}$	0.024	0.022	0.035	0.024	0.041	0.019	0.055	0.051

\*solvent: DMSO; \*\* $\Delta\delta = \delta_{\text{complexed}} - \delta_{\text{free}}$

M-CD 空腔产生了包结作用.

## 2.2 酸效应

EHDAB 分子含有酯基官能团, 水解是其降解的主要方式之一, 酸和碱催化剂可加速其水解, 图 5 是 EHDAB 在 M-CD 和 HP-CD 水溶液中的酸效应曲线. 在 pH 值为 3~9 的水溶液中, 单纯的 EHDAB 分子基本保持稳定, 可满足化妆品对 pH 值的要求; 在强酸性溶液中, 单纯的 EHDAB 分子酸性水解生成相应的酸, 氨基的质子化使荧光强度下降<sup>[15]</sup>, 加入 M-CD 和 HP-CD 可适当减轻 EHDAB 分子的酸性水解程度; 在碱性较强的溶液中, 单纯的 EHDAB 分子碱性水解生成相应有机酸盐的荧光比 EHDAB 强, 表现为总荧光强度的提高, 加入 M-CD 和 HP-CD 可完全阻止 EHDAB 分子的碱性水解, 表明水溶液中 EHDAB 分子的酯基官能团在所形成的稳定包结物中被有效屏蔽.

## 2.3 光化学稳定性

按照实验部分所述的步骤和方法, 考察了 M-CD 和 HP-CD 对 EHDAB 的光化学稳定性的影响. 由图6可以看出, 在水溶液中, 经连续光照8 h后, 单纯的EHDAB分子的光降解百分率( $D_p$ )达到了 75.6%; 在 M-CD 和 HP-CD 存在下, 因 M-CD 和 HP-CD 对 EHDAB 分子的包结作用, EHDAB 表现出极高的稳定性, 最多仅有 1.6% EHDAB 分子产生了光降解, 说明包结作用可显著降低 EHDAB 分子的光化学反应活性.

## 2.4 抗氧化性

以过氧化氢为氧化剂, 研究了 M-CD 和 HP-CD 与 EHDAB 包结作用对 EHDAB 化学稳定性的影响. 在含有 EHDAB 的水溶液中, 分别加入不同量的

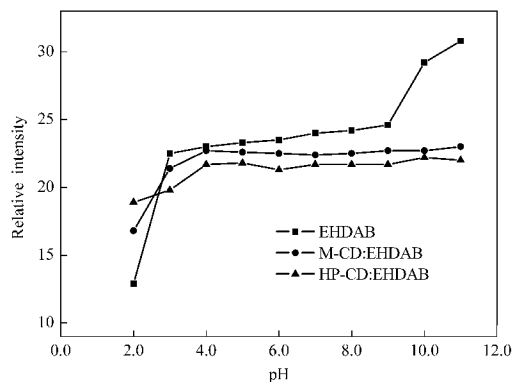


图 5 溶液 pH 对 EHDAB 荧光的影响

Fig.5 Effect of pH on fluorescence of EHDAB

$c(\text{EHDAB}): 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

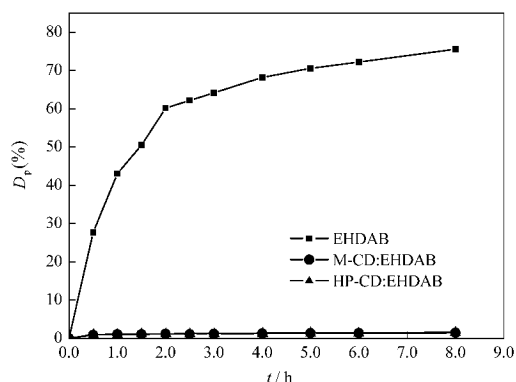


图 6 环糊精对 EHDAB 的光降解的影响

Fig.6 Effect of CDs on the photodegradation of EHDAB

$c(\text{EHDAB}): 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $D_p$ : percentage loss of photodegradation

过氧化氢溶液, 在避光密封的样品瓶中室温下连续搅拌 5 h, 测得的氧化降解百分率列于表 2. 在单体 EHDAB 的水溶液中, 加入 0.9 mL 过氧化氢溶液可使 EHDAB 的氧化降解百分率达到 76.0%. M-CD 和 HP-CD 与 EHDAB 形成包结物可显著降低过氧化氢对 EHDAB 的氧化作用, 尤其是 HP-CD 与 EHDAB 形成包结物具有更高的抗氧化性, 此时的 M-CD 和 HP-CD 起到了抗氧化剂的作用, 为 M-CD 和 HP-CD 空腔对 EHDAB 分子的有效屏蔽作用进一步提供了佐证.

## 2.5 热稳定性

热分析可进一步为形成的包结物提供脱水、挥发或分解温度等相关信息, 图 7 给出了 EHDAB 及其 M-CD 包结物的热重分析(TG)曲线. EHDAB 约在 192.5 °C 开始挥发, 至 292.7 °C 时挥发分解完全(a 线); M-CD 在接近 100 °C 时, 其 TG 曲线有轻微失重, 应为样品失水所致, 在 299.6 °C 才开始分解, 并在 321.7 °C 附近快速分解完全 (b 线); 相应 EHDAB 和 M-CD 物理混合物的 TG 曲线在 180~350 °C 范围内表现出两个明显失重阶段(c 线), 分别与单纯的 EHDAB 和 M-CD 失重曲线相对应; 但 M-CD 与 EHDAB 包

表 2 EHDAB 及其包结物的氧化降解百分率(%)

Table 2 Oxidation percentage loss ( $D_o$ ) of free EHDAB and its inclusion complexes(%)

$V/\text{mL}^a$	$D_o(\text{EHDAB})$	$D_o(\text{M-CD:EHDAB})$	$D_o(\text{HP-CD:EHDAB})$
0.3	31.7	12.3	4.9
0.5	62.8	15.9	7.2
0.7	71.2	17.1	12.5
0.9	76.0	18.9	13.6

<sup>a</sup> volume of hydrogen peroxide solution

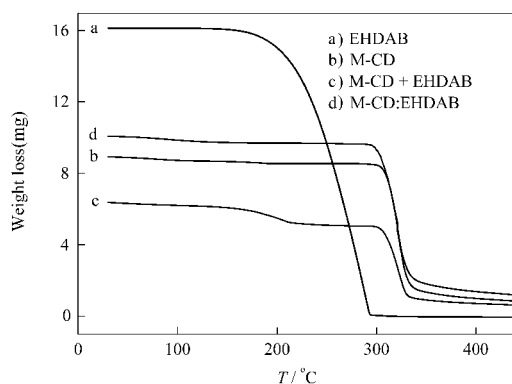


图7 EHDAB 及其包结物的 TG 曲线

Fig.7 TG thermograms of EHDAB and its inclusion complex

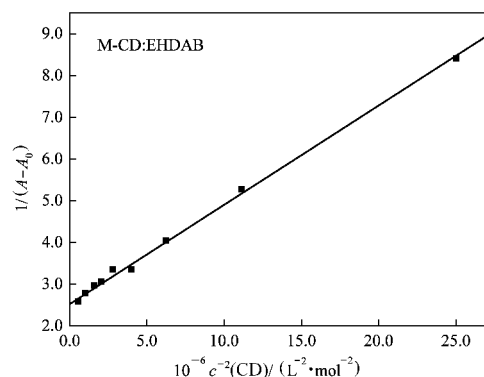
结物的 TG 曲线仅在高于 300 °C 时呈现一个明显失重(d 线), 表明 EHDAB 被包结在 M-CD 的保护性空腔内, 显著改善了 EHDAB 的热稳定性. HP-CD 与 EHDAB 包结物的热分析得到了相同的结论(图略).

## 2.6 笼型包结作用

通过对比分子或基团的大小有利于理解主-客体分子的结合位点和包结物的结构. EHDAB 分子由一个疏水的柔性 2'-乙基己基碳链(轴向直径~0.53 nm, 长度~0.78 nm, 体积~0.217 nm<sup>3</sup>)和带有二甲氨基的刚性芳香端(长度~0.79 nm, 体积~0.115 nm<sup>3</sup>)两部分组成, 一个  $\beta$ -CD 分子的空腔(腔口直径~0.65 nm, 深度~0.79 nm, 体积~0.262 nm<sup>3</sup>)<sup>[18]</sup>不可能完全包结整个 EHDAB 分子. 由于长的疏水性烷基链与 CD 空腔的亲水性比苯基与 CD 空腔的亲性强<sup>[18]</sup>, 2'-乙基己基会优先与  $\beta$ -CD 结合, 因己基上 2 位乙基的存在, 2'-乙基己基应从  $\beta$ -CD 大端口进入空腔; 在此情况下, EHDAB 的二甲氨基端就会经大口端被包结进另一个  $\beta$ -CD 分子中, 两个  $\beta$ -CD 空腔大端口相对而形成 2:1 笼型主-客体包结物, 相应有机酸部分在  $\beta$ -CD 空腔的取向与文献[15]相同, EHDAB 的荧光光谱中 A 带和 B 带荧光都被增强. 对于 M-CD 和 HP-CD 主体分子, Benesi-Hildebrand 方程

$$1/(A-A_0)=1/a+1/(K \cdot c^2(\text{CD}))$$

式中  $a$  为常数,  $K$  为表观稳定常数,  $c$  为环糊精初始浓度.  $1/(A-A_0)$  与  $1/c^2(\text{CD})$  的良好线性关系进一步证明 M-CD 和 HP-CD 与 EHDAB 形成了 2:1 笼型主-客体包结物 (图 8), 估算的表观稳定常数分别为  $(1.06 \pm 0.04) \times 10^7 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$  和  $(5.67 \pm 0.53) \times 10^6 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ , 根据  $\beta$ -CD 与相应有机酸形成 1:1 型主-客体包结物的表观稳定常数  $(510 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1})$ <sup>[15]</sup>, 可进一步推算出

图8 包结物的  $1/(A-A_0)$  与  $1/c^2(\text{CD})$  双倒数图Fig.8 A double reciprocal plot of  $1/(A-A_0)$  vs  $1/c^2(\text{CD})$ 

$A$  and  $A_0$  are absorbance of EHDAB in the presence and absence of CD, respectively and  $c(\text{CD})$  is the initial concentration of CD.

2'-乙基己基与 M-CD 和 HP-CD 的结合常数分别约为  $2.0 \times 10^4$  和  $1.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 表明 2'-乙基己基被包结在 M-CD 和 HP-CD 分子通道型空腔内是形成高稳定性包结物的决定性因素. 因端口边沿处甲基或羟丙基取代基朝向空腔内部, 可产生自包结作用<sup>[19,20]</sup>, M-CD 和 HP-CD 分子空腔的极性小于  $\beta$ -CD 空腔的极性<sup>[21-22]</sup>, 导致 TICT 激发态形成受阻, A 带荧光极弱; 另一方面, 因柔性的 2'-乙基己基与非极性空腔的强亲和性, 2'-乙基己基端以紧缩方式被包结在空腔内<sup>[18]</sup>, 位于两个大端口之间的羰基氧可与腔口处的羟基或水分子形成氢键, 所以 B 带荧光也相应减弱. 在该类紧密填充笼型主-客体包结物中, 由于 EHDAB 分子两端位于亲水性 M-CD 和 HP-CD 分子的非极性空腔中, 其质子峰向低场移动, 在水中被增溶, TICT 过程受到抑制, 光化学稳定性提高, 抗氧化性增强, 酸性水解程度降低, 碱性水解程度被抑制, 是一类高热稳定性化合物. 与 M-CD 相比, 因羟丙基大于甲基, HP-CD 与 EHDAB 的包结作用会有较大的立体位阻<sup>[23]</sup>, 所以 HP-CD:EHDAB 包结物的热力学稳定性小于相应的 M-CD:EHDAB 包结物.

## 3 结论

研究表明, 线性 EHDAB 分子被包结在两个 M-CD 或 HP-CD 分子空腔内, 形成亲水性 2:1 笼型主-客体包结物, 柔性疏水的 2'-乙基己基碳链对包结物热力学稳定性起着非常重要的作用, M-CD 和 HP-CD 对 EHDAB 分子的物理化学性质产生了重要的影响. EHDAB 分子被均匀增溶在水溶液中,

提高了 EHDAB 分子对紫外线吸收能力, 可使紫外线吸收剂在化妆品中的用量减少. 在 M-CD 和 HP-CD 分子的非极性空腔内, EHDAB 分子受到很好的屏蔽作用, 光化学活性受到抑制, 抗氧化性提高, 酸碱水解程度降低, 热稳定性可与所使用的 CD 相当. 因此, 利用 CDs 与紫外线吸收剂的包结作用所形成的分子胶囊型络合物, 有可能降低紫外线吸收剂的刺激作用和减少过敏反应, 最大限度地减小对皮肤的损伤, 延长化妆品保存期限.

## References

- 1 Kollias, N.; Stamatias, G. N.; Youn, J. L. *Photochem. Photobiol.*, **2001**, **74**(3): 471
- 2 Ziegler, A.; Jonason, A. S.; Leffell, D. J.; Simon, J. A.; Sharma, H. W.; Kimmelman, J.; Remington, L.; Jacks, T.; Brash, D. E. *Nature*, **1994**, **372**: 773
- 3 Wlaschek, M.; Tantcheva-Poor, I.; Naderi, L.; Ma, W.; Schneider, L. A.; Razi-Wolf, Z.; Schuller, J.; Scharffetter-Kochanek, K. *J. Photochem. Photobiol. B*, **2001**, **63**(1): 41
- 4 Ichihashi, M.; Ueda, M.; Budiyo, A.; Bito, T.; Oka, M.; Fukunaga, M.; Tsuru, K.; Horikawa, T. *Toxicology*, **2003**, **189**(1-2): 21
- 5 Gasparro, F. P.; Mitchnick, M.; Nash, J. F. *Photochem. Photobiol.*, **1998**, **68**(3): 243
- 6 Scalia, S.; Casolari, A.; Iaconinoto, A.; Simeoni, S. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2002**, **30**(4): 1181
- 7 Scalia, S.; Molinari, A.; Casolari, A.; Maldotti, A. *Eur. J. Pharm. Sci.*, **2004**, **22**(4): 241
- 8 Johncock, W. *Cosmet. Toil.*, **1999**, **114**: 75
- 9 GB 7916-87, National standard for People's Republic of China : Sanitary standard for cosmetic [GB 7916-87, 中华人民共和国化妆品卫生标准]
- 10 Rieger, M. M. *Cosmet. Toil.*, **1997**, **112**: 65
- 11 Loftsson, T.; Brewster, M. E. *J. Pharm. Sci.*, **1996**, **85**(10): 1017
- 12 Scalia, S.; Villani, S.; Casolari, A. *J. Pharm. Pharmacol.*, **1999**, **51**(10): 1367
- 13 Rettig, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, **25**(11): 971
- 14 Panja, S.; Chakravorti, S. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **336**(1): 57
- 15 Jiang, Y. B. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1995**, **88**(2): 109
- 16 Panja, S.; Chakravorti, S. *Spectrochim. Acta Part A*, **2002**, **58**(2): 113
- 17 Kundu, S.; Chattopadhyay, N. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1995**, **88**(1): 105
- 18 Du, X. Z.; Chen, X. C.; Lu, W. H.; Sun, Y. C.; Hou, J. G. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, **274**(2): 645
- 19 Steiner, T.; Saenger, W. *Carbohydr. Res.*, **1995**, **275**(1): 73
- 20 Harata, K.; Rao, T.; Pitha, J.; Fukunaka, K.; Uekama, K. *Carbohydr. Res.*, **1991**, **222**(1): 37
- 21 Lin, L. R.; Jiang, Y. B.; Du, X. Z.; Huang, X. Z.; Chen, G. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1997**, **13**(1): 83 [林丽榕, 江云宝, 杜新贞, 黄贤智, 陈国珍. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), **1997**, **13**(1): 83]
- 22 Wei, S. L.; Lu, J. Z.; Jiang, Y. B.; Xu, J. G. *Chin. Sci. Bull.*, **1998**, **43**(6): 652 [韦寿连, 卢建忠, 江云宝, 许金钧. 科学通报(Kexue Tongbao), **1998**, **43**(6): 652]
- 23 Du, X. Z.; Lu, W. H.; Sun, Y. C.; Deng, H. L.; Hou, J. G. *Supramol. Chem.*, **2005**, **17**(3): 209