

PREPARAÇÃO DO COMPOSTO DE ASSOCIAÇÃO ENTRE CITRATO DE RÓDIO(II) E  $\beta$ -CICLODEXTRINA

Ana E. Burgos\* e Coco K. Y. A. Okio

Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, Bogotá, Colombia

Rubén D. Sinisterra

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brasil

Recebido em 14/7/11; aceito em 15/10/11; publicado na web em 23/1/12

PREPARATION OF ASSOCIATION COMPOUND BETWEEN RHODIUM(II) CITRATE AND  $\beta$ -CYCLODEXTRIN. Inclusion compound of rhodium(II) citrate with  $\beta$ -cyclodextrin in a 1:1 molar ratio was prepared using freeze-drying method. X-ray diffraction, thermal analysis (TG/DTG/DSC), infrared and  $^1\text{H}$ -NMR with  $^1\text{H}$  spin lattice relaxation ( $^1\text{H } T_1$ ) measurements and  $^{13}\text{C}$  techniques were used to characterize the system prepared. The results indicated the formation of inclusion or association compounds between rhodium(II) citrate and  $\beta$ -cyclodextrin.

Keywords:  $\beta$ -cyclodextrin; rhodium(II) carboxylates; inclusion compounds.

## INTRODUÇÃO

Os carboxilatos de ródio(II) apresentam atividade antitumoral, essa propriedade foi demonstrada pela primeira vez por Bear em 1972.<sup>1-4</sup> Estes complexos fazem parte da segunda geração de compostos de metais de transição com atividade antitumoral.<sup>5-10</sup> Uma maior atividade anticancerígena tem sido observada quando a cadeia lipofílica dos carboxilatos de ródio(II) é aumentada. Porém, esse aumento pode provocar também diminuição da solubilidade aquosa e aumento de toxicidade desses compostos.<sup>11-16</sup>

Visando diminuir a toxicidade, aumentar a atividade farmacológica ou diminuir a solubilidade do complexo, o presente trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização do composto de inclusão e/ou associação do citrato de ródio(II) com  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ -CD).

As ciclodextrinas são oligossacarídeos cíclicos formados por unidades de glicose unidas entre si por ligações a (1 $\rightarrow$ 4), obtidas a partir da degradação enzimática do amido.<sup>17</sup>

As ciclodextrinas mais comuns são  $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD e  $\gamma$ -CD, formadas por 6, 7 e 8 unidades de glucopiranosose, respectivamente. As ciclodextrinas apresentam uma estrutura em forma de cone truncado.<sup>18,19</sup> Este tipo de estrutura proporciona uma cavidade hidrofóbica, o que permite incluir as mais variadas moléculas em solução e/ou em fase sólida.<sup>18-25</sup> Quando formam compostos de inclusão, podem modificar as propriedades físico-químicas e biológicas de moléculas hóspedes.<sup>15, 18-25</sup>

## PARTE EXPERIMENTAL

Preparação do composto de associação com  $\beta$ -CD

A composição química do citrato de Rh(II) foi confirmada pela análise elementar (CHN). Estes resultados concordam com os obtidos por outros autores<sup>1,4,6,12,14,18</sup> e sugerem a obtenção do complexo  $\text{Rh}_2\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{30}$ , correspondente ao composto tetra- $\mu$ -citrato de ródio(II),  $\text{Rh}_2(\text{Cit})_4$ .

Este complexo foi sintetizado por métodos modificados, relatados na literatura,<sup>1,4,6,12,18</sup> para ser utilizado como molécula hóspede (*guest*) na preparação do composto de inclusão e/ou associação com  $\beta$ -CD (*host*).

Preparação do composto de associação,  $[\text{Rh}_2(\text{Cit})_4\text{-}\beta\text{-CD}]$ 

O composto de associação foi preparado em razão molar 1:1 em solução aquosa. A mistura foi submetida à agitação por 24 h a temperatura ambiente. A solução foi congelada em nitrogênio líquido e liofilizada durante 48 h. Para efeito de comparação foi preparada a mistura mecânica entre o citrato de ródio(II) e a  $\beta$ -CD ( $\text{Rh}_2(\text{Cit})_4\text{-}\beta\text{-CD}$ ), na mesma proporção molar que o composto de associação. Estes compostos foram separadamente triturados e depois misturados até se obter um pó homogêneo.

## Caracterização dos compostos

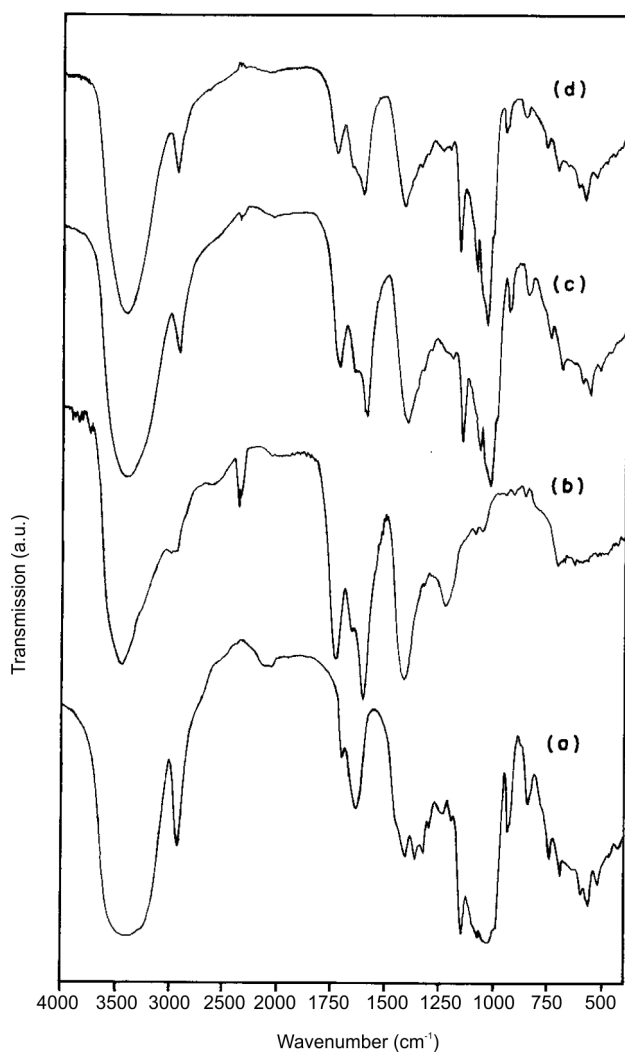
A caracterização dos compostos foi realizada através de técnicas de análise físico-química. A análise elementar foi feita em um equipamento Perkin Elmer CHN 2400. Os espectros de absorção na região de infravermelho (IV) foram obtidos em espectrofotômetro FTIR-Galaxy 300 Mattson e em um espectrômetro Perkin Elmer 283B, de resolução 4.000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ . As curvas TG/DTG foram obtidas em um equipamento Shimadzu TGA-50H. As curvas DSC foram obtidas utilizando-se um equipamento Shimadzu DSC-50. A quantidade de amostra utilizada foi de 2,0 mg para cada uma das análises, em cadinho de alumina e em atmosfera dinâmica de nitrogênio. A velocidade de aquecimento foi de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um aparelho Rigaku Geigerflex 2037. Utilizou-se tubo de Cu e radiação  $\text{CuK}\alpha = 1,54051$ , em ângulos de  $2\theta$  variando de 4 a 60 graus. A velocidade de varredura utilizada foi de 4  $^{\circ}\text{min}^{-1}$ . Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e demais experimentos para a determinação de tempos de relaxação longitudinal ( $T_1$ ,  $^1\text{H}$ ) em *Cross Polarization Magic Angle Spinning*, foram obtidos em espectrofotômetros Bruker DRX-200 Avance (200 MHz) e Bruker DRX-400 Avance (400 MHz). Utilizou-se DMSO- $d_6$  ou  $\text{D}_2\text{O}$  como solvente e TMS como padrão interno.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de infravermelho do composto de associação e/ou inclusão parcial, mostrou o afinamento das bandas em 3400 e 1140-1015  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos estiramentos  $\nu(\text{O-H})$  e  $\nu(\text{C-O-C})$ , respectivamente, quando comparado com o espectro da mistura

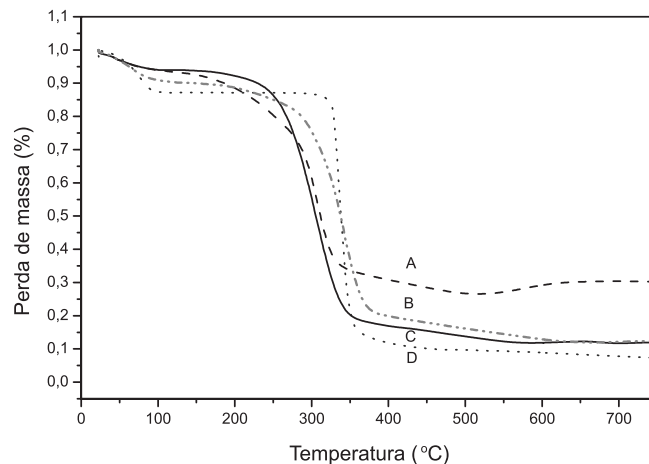
\*e-mail: aeburgosc@unal.edu.co

mecânica e  $\beta$ -CD (Figuras 1c e 1a). Além disso, as bandas da  $\beta$ -CD em torno de 1640 e 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas as  $\delta(\text{O-H})$  e  $\delta(\text{C-H})$  não são observadas.<sup>16,18,26-28</sup> Quando comparados os espectros de composto de associação e a mistura mecânica (Figuras 1c e 1d), observa-se um afinamento e diminuição da intensidade das bandas no composto de associação dos estiramentos  $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$  e  $\nu_s(\text{COO}^-)$  do citrato de Rh(II), atribuídos às possíveis formações de ligações de hidrogênio entre estes grupos e a  $\beta$ -CD. O afinamento dessa banda sugere a quebra de ligações de hidrogênio  $\beta$ -CD- $\beta$ -CD quando o composto de associação, citrato de Rh(II)- $\beta$ -CD, é formado. Além disso, observa-se que no espectro do composto de associação, a banda em 1725  $\text{cm}^{-1}$ , característica da frequência de estiramento da carbonila  $\nu(\text{C=O})$  no ácido, sofreu um deslocamento para 1700  $\text{cm}^{-1}$ , a banda em 1412  $\text{cm}^{-1}$ , característica de  $\nu_{\text{sCOO}^-}$  também sofreu deslocamento, indo para 1387  $\text{cm}^{-1}$ , e a banda da  $\beta$ -CD em 1640  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde ao modo de deformação ( $\delta$ ) das moléculas de água não foi observada neste espectro. Essas moléculas estão localizadas na cavidade como águas de inclusão e entre as moléculas de ciclodextrinas, como águas intersticiais, mantendo a estrutura cristalina da  $\beta$ -CD. A banda do citrato de Rh(II) a 1225  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída a  $\nu(\text{O-H})$ , sofreu uma diminuição em sua intensidade. Todas estas mudanças sugerem a formação de um composto de associação entre o citrato e a  $\beta$ -CD.



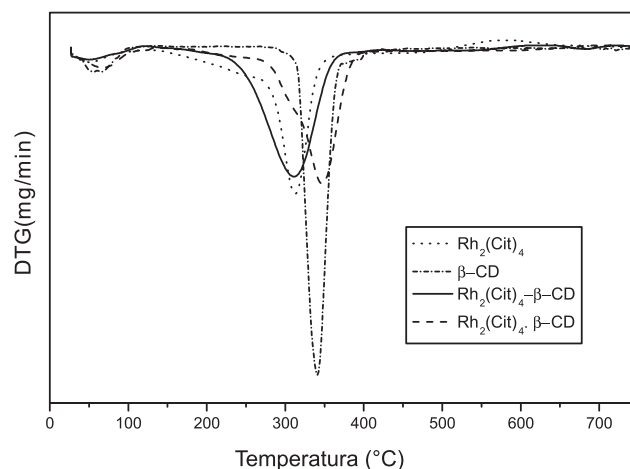
**Figura 1.** Espectros de absorção na região de infravermelho (pastilha de KBr) de: a)  $\beta$ -CD, b)  $\text{Rh}_2(\text{Cit})_4$ , c) mistura mecânica, e d) do respectivo composto de associação

As curvas TG e DTG da  $\beta$ -CD, (Figuras 2D e 3D), mostram dois eventos térmicos bem definidos: o primeiro, devido à saída de aproximadamente sete moléculas de água, entre 30-129  $^{\circ}\text{C}$ . Essas moléculas estão localizadas na cavidade como águas de inclusão e entre as moléculas de ciclodextrinas, como águas intersticiais, mantendo a estrutura cristalina da  $\beta$ -CD.<sup>29-31</sup>



**Figura 2.** Curvas de TG para o  $\text{Rh}_2(\text{Cit})_4$  (A), para a mistura mecânica (B), para o composto de associação (C) e para a  $\beta$ -CD (D)

A curva termogravimétrica do  $\text{Rh}_2(\text{Cit})_4$  e a respectiva curva DTG (Figura 3A e 4) mostram duas perdas de massa bem definidas: a primeira, ocorre na faixa de temperatura entre 28 e 122  $^{\circ}\text{C}$ , correspondente à perda de duas moléculas de água, sugerindo a coordenação axial destas moléculas; a segunda, na faixa de temperatura entre 122-420  $^{\circ}\text{C}$ , é devida à termodecomposição do composto. Além do mais, entre 500 e 550  $^{\circ}\text{C}$ , observa-se a estabilidade do composto, devido possivelmente à redução do ródio(II) a Rh(0). Foi observado, na faixa de temperatura entre 550 a 620  $^{\circ}\text{C}$ , um ganho de massa, sugerindo a oxidação de Rh(0) a  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ .

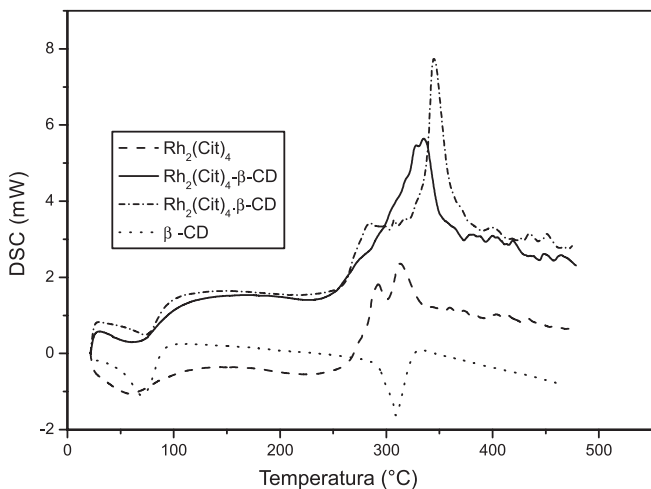


**Figura 3.** Curvas de DTG para a  $\beta$ -CD, o  $\text{Rh}_2(\text{Cit})_4$ , para a mistura mecânica ( $\text{Rh}_2(\text{Cit})_4$ - $\beta$ -CD) e o composto de associação ( $\text{Rh}_2(\text{Cit})_4$ - $\beta$ -CD)

A curva de TG (Figura 2B), para a mistura mecânica do citrato de Rh(II), mostra duas perdas de massa. A primeira, ocorre na faixa de temperatura entre 26-150  $^{\circ}\text{C}$  e corresponde à saída de 11 moléculas de água. Duas destas moléculas, possivelmente corresponderiam ao citrato de Rh(II), e sete à  $\beta$ -CD. Uma queda de 78% aproximadamente ocorre em 350  $^{\circ}\text{C}$ , associada à termodecomposição dos compostos. Observou-se também um pequeno ganho de massa, acima de 630  $^{\circ}\text{C}$ ,

sugerindo a formação do  $Rh_2O_3$ . Nota-se que o resíduo do composto de associação é termicamente mais estável que o da  $\beta$ -CD e menos estável que da mistura mecânica e bem menos estável que o citrato de Rh(II) ( Figura 2).

A curva DSC do composto de associação apresenta um evento endotérmico, correspondente à saída das moléculas de água e outro evento, exotérmico, indicando a formação de novas interações entre o citrato de Rh(II) e a  $\beta$ -CD. As curvas de TG, DTG e DSC, da mistura mecânica do citrato de ródio(II), podem ser interpretadas como uma sobreposição das curvas dos componentes livres.



**Figura 4.** Curvas de DSC para a  $\beta$ -CD, o  $Rh_2(Cit)_4$ , para a mistura mecânica ( $Rh_2(Cit)_4$ - $\beta$ -CD) e o composto de associação ( $Rh_2(Cit)_4$ - $\beta$ -CD)

### Difratometria de raios-X

Quando se compara o padrão de difração da  $\beta$ -CD que é um sistema policristalino (Figura 5a) com o padrão de difração do composto de associação e/ou inclusão parcial (Figura 5d), verifica-se que o composto de associação apresenta um padrão de difração totalmente amorfo. Tal fato sugere a formação de um composto de associação e/ou inclusão parcial entre o citrato de Rh(II) e a  $\beta$ -CD. Nota-se também que os picos característicos da  $\beta$ -CD desaparecem e não aparecem novos, quando há formação do composto de associação. As interações existentes entre a  $\beta$ -CD e o citrato de Rh(II) são fracas do tipo de van der Waals, interações hidrofóbicas e eletrostáticas ou ligações de hidrogênio.

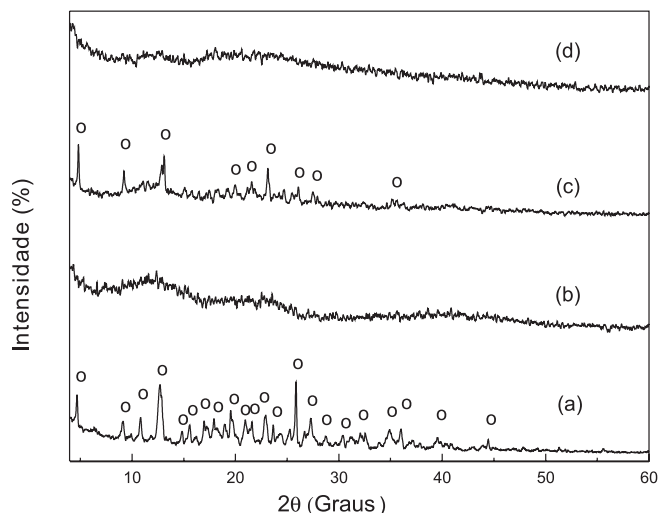
Por outro lado, quando são comparados os padrões de difração da  $\beta$ -CD (Figura 5a) e da mistura mecânica (Figura 5c), apresentam um comportamento diferente ao composto de associação, podendo-se interpretar como uma superposição dos compostos livres, da  $\beta$ -CD e o citrato de Rh(II). Verifica-se também uma diminuição da intensidade relativa dos sinais da  $\beta$ -CD. Estes resultados sugerem que no estado sólido o citrato de ródio(II) está sofrendo interações fracas com a  $\beta$ -CD, do tipo van der Waals ou ligações de hidrogênio, para formar o composto de associação.

### Ressonância magnética nuclear

Os deslocamentos químicos de RMN de  $^1H$  (Figura 1S, material

**Tabela 1.** Valores de deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de hidrogênio para a  $\beta$ -CD e o composto de associação do citrato de Rh(II) com  $\beta$ -CD, (400 MHz, DMSO- $d_6$ )

Composto	H-1( $\delta$ )	H-2( $\delta$ )	H-3( $\delta$ )	H-4( $\delta$ )	H-5( $\delta$ )	H-6a,b( $\delta$ )
$\beta$ -CD	4,82	3,29	3,62	3,35	3,55	3,65
$Rh_2(Cit)_4$ - $\beta$ -CD	4,83(0,01)	3,30(0,01)	3,62	3,35	3,56(0,01)	3,65



**Figura 5.** Difratogramas de raios X para a  $\beta$ -CD, b)  $Rh_2(Cit)_4$ , c) mistura mecânica, ( $Rh_2(Cit)_4$ - $\beta$ -CD) e o composto de associação ( $Rh_2(Cit)_4$ - $\beta$ -CD)

suplementar) e de  $^{13}C$  da  $\beta$ -CD, do composto de associação de citrato de Rh(II), encontram-se relacionados nas Tabelas 1 e 2. As atribuições foram feitas com base nos dados encontrados na literatura.<sup>16,20,32-34</sup> Comparando-se os deslocamentos químicos dos sinais de  $^1H$  para os compostos de associação entre o citrato de ródio(II) e a  $\beta$ -CD, notam-se no composto de associação pequenas variações nos valores de  $\delta$  ( $\delta$  ppm) para os hidrogênios H-1 e H-2, que ficam do lado de fora da cavidade, e para o hidrogênio H-5, que fica dentro da cavidade da  $\beta$ -CD, sugerindo a formação de um composto de associação ou inclusão parcial entre o citrato de ródio(II) e a  $\beta$ -CD. Dados de RMN publicados na literatura sobre compostos de inclusão também exibem pequenos deslocamentos químicos ( $\delta$  ppm) para os H-3 e H-5 localizados dentro da cavidade, e os H-1, H-2 e H-4 que ficam do lado externo da cavidade da  $\beta$ -CD, donde se conclui que houve a formação de compostos de inclusão parcial.<sup>16,32-36</sup> O espectro de RMN de  $^{13}C$  da  $\beta$ -CD em solução apresenta seis sinais, existe apenas um sinal para cada grupo de carbonos equivalentes devido à rápida interconversão conformacional da estrutura da  $\beta$ -CD. Os deslocamentos químicos dos sinais e suas atribuições estão apresentados na Tabela 2. Esses resultados corroboram com os obtidos por raios-X, IV, curvas TG/DTG e DSC, onde se sugere a formação do composto de associação e/ou inclusão parcial entre o citrato de ródio(II) e a  $\beta$ -CD.

### Medidas de tempos de relaxação longitudinal ( $T_1$ , $^1H$ )

Quando se comparam os tempos de relaxação  $T_1$  de  $^1H$  da  $\beta$ -CD livre com os do composto de associação do citrato de ródio(II) (Tabela 3), observaram-se as maiores variações  $T_1$  para os hidrogênios pertencentes às hidroxilas OH-6 e para os hidrogênios H-1 e H-4, que ficam do lado de fora da cavidade da  $\beta$ -CD. Também se observou um aumento nos tempos de relaxação  $T_1$  para os hidrogênios das hidroxilas OH-3 e OH-2. Assim, as hidroxilas primárias (OH-6), as secundárias (OH-3 e OH-2) e os hidrogênios H-1 e H-4 que ficam do lado de fora da cavidade da  $\beta$ -CD, como o hidrogênio H-3 que fica dentro da cavidade da  $\beta$ -CD também sofreram alterações nos tempos de relaxação spin-rede no composto de associação. Estes

**Tabela 2.** Valores de deslocamentos químicos de  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ) para a  $\beta$ -CD e o composto de associação de  $\text{Rh}_2(\text{Cit})_4\text{-}\beta\text{CD}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

Composto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
$\beta$ -CD	102,04	72,14	73,16	81,63	72,50	60,04
$\text{Rh}_2(\text{Cit})_4\text{-}\beta\text{CD}$	101,91	72,02	73,03	81,56	72,40	59,94

resultados obtidos indicam a existência de interações do citrato de ródio(II) tanto por dentro quanto por fora da cavidade da  $\beta$ -CD, através de interações não covalentes como ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e eletrostáticas ou forças de van der Waals. Sugerindo, assim, a formação de um composto de inclusão parcial e/ou associação entre estes dois compostos.

**Tabela 3.** Medidas de tempos de relaxação spin-rede de  $^1\text{H}$  ( $T_1$ ) da  $\beta$ -CD, do composto de associação do  $\text{Rh}_2(\text{Cit})_4\text{-}\beta\text{CD}$  (seg), (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

Composto	$\beta$ -CD ( $T_1$ )	$\text{Rh}_2(\text{Cit})_4\text{-}\beta\text{CD}$	D ( $T_1$ )
OH-2	1,181	1,232	0,051
OH-3	1,149	1,208	0,059
H-1	1,081	1,004	0,077
OH-6	1,159	1,263	0,104
H-3	1,035	0,973	0,062
H-4	1,074	1,003	0,071

## CONCLUSÕES

Foi preparado um novo composto de associação e/ou inclusão parcial entre o citrato de ródio(II) e  $\beta$ -ciclodextrina em relação molar 1:1.

Os resultados obtidos por RMN a partir das medidas de tempos de relaxação longitudinais de  $^1\text{H}$  ( $T_1$ ), para o citrato de ródio(II) e seu respectivo composto de associação e/ou inclusão parcial, mostraram variações consideráveis, que permitem sugerir a formação do composto de associação entre o citrato de ródio(II) e  $\beta$ -ciclodextrina.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Disponível em <http://quimicanova.s bq.org.br>, em formato pdf, com acesso livre. Na Figura 1S são apresentados os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN da  $\beta$ -CD livre e do composto de associação e/ou inclusão parcial entre a  $\beta$ -CD e o citrato de ródio(II).

## AGRADECIMENTOS

À Dirección de Investigación Sede Bogotá (DIB) e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Hughes, R. G.; Bear, J. L.; Kimball, A. P.; *Proc. Am. Assoc. Cancer Res.* **1972**, *13*, 120.
- Rao, P. N.; Smith, M. L.; Pathak, S.; Howard, R. A.; Bear, J. L.; *J. Natl. Cancer Inst.* **1980**, *64*, 905.
- Boyar, E. B.; Stephen, D. R.; *Platinum Metals Rev.* **1982**, *26*, 65.
- Boyar, E. B.; Stephen, D. R.; *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *50*, 109.
- Bear, J. L.; Gray, H. B.; Rainen, L.; Chan, I. M.; Howard, R.; Serio, G.; Kimball, A. P.; *Cancer Chemother. Rep.* **1975**, *59*, 611.
- Howard, R. A.; Kimball, A. P.; Bear, J. L.; *Cancer Res.* **1979**, *39*, 2568.
- Zynger, S.; Kimura, E.; Najjar, R.; *Braz. J. Med. Biol. Res.* **1989**, *22*, 397.
- Howard, R. A.; Sherwood, E.; Kimball, A. P.; Bear, J. L.; *J. Med. Chem.* **1977**, *20*, 943.
- Rao, P. N.; Smith, M. L.; Pathak, S.; Howard, R. A.; Bear, J. L.; *J. Natl. Cancer Inst.* **1980**, *64*, 905.
- Chifotides, H. T.; Fu, P. K.; Dunbar, K. R.; Turro, C.; *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1175.
- de Souza, A. R.; Coelho, E. P.; Zyngier, S. B.; *Eur. J. Med. Chem.* **2006**, *41*, 1214.
- Najjar, R.; dos Santos, F. S.; Seidel, W.; *An. Acad. Bras. Ci.* **1987**, *59*, 1.
- Zyngier, S.; Kimura, E.; Najjar, R.; *Braz. J. Med. Biol. Res.* **1989**, *22*, 397.
- Carneiro, M. L.; Nunes, E. S.; Peixoto, R. C.; Oliveira, R. G.; Lourenço, L. H.; da Silva, I. C.; Simioni, A. R.; Tedesco, A. C.; de Souza, A. R.; Lacava, Z. G.; Bão, S. N.; *J. Nanobiotechnol.* **2011**, *9*, 11.
- Burgos, A. E.; Belchior, J. C.; Sinisterra, R. D.; *Biomaterials* **2002**, *23*, 2519.
- Burgos, A. E.; Sinisterra, R. D.; *Rev. Colomb. Quím.* **2010**, *39*, 427.
- Villiers, A. C. R.; *Acad. Sci.* **1891**, *112*, 536.
- Sinisterra, R. D.; Shastri, V. P.; Najjar, R.; Langer, R.; *J. Pharm. Sci.* **1999**, *88*, 574.
- Burgos, A. E.; Sinisterra, R. D.; Augusti, R.; Lago, M. R.; *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.* **2003**, *45*, 149.
- de Sousa, F.; Denadai, A. M.; Lula, S. I.; Nascimento, C. S.; Fernandes, N. N.; Lima, A. C.; De Almeida, W. B.; Sinisterra, R. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8426.
- de Garcia, C. V.; Nicolini, J.; Machado, C.; Machado, V. G.; *Quím. Nova* **2008**, *31*, 360.
- Szejtli, J.; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 174.
- Jürgen, A.; Dalmolin, M. C.; de Oliveira, J. I. B.; Barcellos, I. O.; *Quím. Nova* **2010**, *33*, 929.
- Saenger, W.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1980**, *19*, 344.
- Xavier, C. R.; Silva, C. A. P.; Schwingel, L. C.; Borghetti, G. S.; Koester, L. S.; Mayorga, P.; Teixeira, H. F.; Bassani, V. L.; Lula, I. S.; Sinisterra, R. D.; *Quím. Nova* **2010**, *33*, 587.
- Szejtli, J.; *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 575.
- Connor, K. A.; *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1325.
- Jianbin, C.; Liang, C.; Hao, X.; Dongpin, M.; *Spectrochim. Acta* **2002**, *58*, 2809.
- Susumu, K.; Kouki, J.; Akira, O.; *Thermochim. Acta* **1993**, *217*, 187.
- Steiner, T.; Gertraud, K. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5122.
- Szafraneck, J.; Szafraneck, A.; *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.* **1993**, *15*, 351.
- Gidley, M. J.; Bociek, S. M.; *J. Chem. Soc. Commun.* **1986**, *15*, 1223.
- Gidley, M. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3820.
- Heyes, S. J.; Clayden, N. J.; Dobson, C. M.; *Carbohydr. Res.* **1992**, *23*, 1.
- Poveda, A.; Berbero-Jiménez; *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 133.
- Yoshimi, S.; Naoya, I.; Tadashi, H.; *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.* **2009**, *64*, 135.