

## 稳态荧光及各向异性方法研究环糊精纳米管的生成

张春芬, 沈兴海\*, 高宏成

北京大学化学与分子工程学院, 100871 北京

摘要 本文运用稳态荧光和稳态荧光各向异性方法研究了双咪唑(BQ)和1,1'-(用撑双-1,4-苯基)-二脲丁

烯二酰亚胺(MDP-BMI)分子分别与 $\alpha$ -、 $\beta$ -和 $\gamma$ -环糊精(CD)的作用。实验结果表明,这两个客体分子与不同环糊精的作用不同。它们均可以和 $\gamma$ -CD生成纳米管状聚合物,在MDP-BMI- $\beta$ -CD体系中有纳米管存在,而在其它情况下,只有简单的环糊精包合物生成。

主题词 纳米管;环糊精;荧光;荧光各向异性

中图分类号:O644.1 文献标识码:A 文章编号:1000-0593(2003)02-0217-04

### 引言

环糊精是环状低聚糖类化合物,它可以选择性地包合许多无机或有机的化合物<sup>[1,2]</sup>。人们已对环糊精包合物进行了广泛的研究。近年来,环糊精与某类分子形成的“分子项链型”聚集物,引起了人们的关注<sup>[3-7]</sup>。Li和McGown研究发现<sup>[3]</sup> $\beta$ -和 $\gamma$ -CD与反式-二苯基己三烯(DPH)作用能够生成纳米管状聚合物。Agbaria和Gill<sup>[4,5]</sup>实验证明,几个苯基取代的咪唑类分子,如2,5-二苯基1,3,4-二咪唑(PPD)、2,5-二苯基1,3-咪唑(PPO)、2-苯基-5-(4-二苯基)1,3,4-二咪唑(PBD)

单1:2的包合物,但是可以和 $\gamma$ -CD生成纳米管状聚合物。它们与 $\beta$ -CD的作用有所不同,BQ- $\beta$ -CD体系中存在1:2的包合物,而MDP-BMI- $\beta$ -CD体系中有纳米管存在。

### 1 实验

BQ(Acoros,纯度为99%)、 $\alpha$ -CD(Acoros,纯度为98%)和 $\gamma$ -CD(Aldrich,纯度为99%)使用前未经处理。MDP-BMI(Acoros,纯度为95%)使用前经过硅胶色谱柱纯化。 $\beta$ -CD(华北地区特种试剂开发中心)用三次水重结晶两次。实验中所用的其他试剂均为分析纯。若不特别说明,实验均于室温

和2,5-(4,4'-二苯基)1,3,4-二咪唑(BBOD)等可和 $\gamma$ -CD形成2:1型包合物,当包合物浓度增加到一定值时,可聚集成长

下进行。

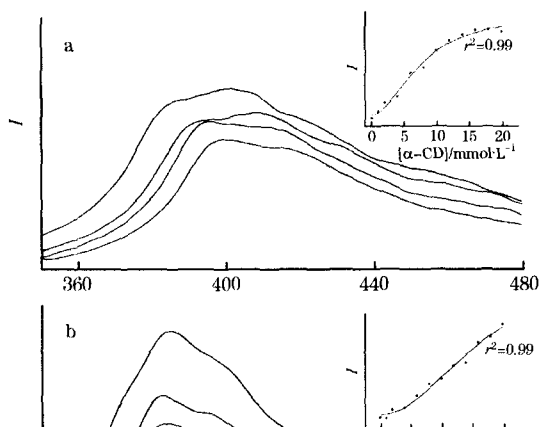
实验测定采用SHIMADZUI RF-5301 PC 荧光分光光度计

## 2 结果与讨论

$\beta$ -CD 体系 用简单的包合物模型(如 1:1 或 1:2)或几个包合

2.1 BQ 和 MDP-BMI 与  $\alpha$ -CD 的作用

图 2 是 BQ( $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )和 MDP-BMI( $8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )分子在  $\alpha$ -CD 水溶液中的荧光光谱图。由图可见,随着  $\alpha$ -CD 的加入,荧光分子的荧光强度加强,且最大发射波长稍稍蓝移。这表明荧光分子所处的环境极性减小,它们由水溶液进入到环糊精内腔中,形成了某种包合物。其中的插图分别为 BQ 和 MDP-BMI 分子的荧光发射强度随  $\alpha$ -CD 浓度的变化曲线。用非线性拟合方程分别计算 BQ- $\alpha$ -CD 和 MDP-BMI- $\alpha$ -CD 体系的结合常数和计量比<sup>[1]</sup>时发现,BQ 和 MDP-BMI 均可以和  $\alpha$ -CD 生成 1:2 的包合物,且对 BQ- $\alpha$ -CD 和 MDP-BMI- $\alpha$ -CD 体系,结合常数分别为  $(1.73 \pm 0.29) \times 10^4 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-2}$  和  $(3.20 \pm 0.56) \times 10^3 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-2}$ 。



物模型的组合(如 1:1 + 1:2)进行拟合时,均得不到好的结果。这说明在所研究的 MDP-BMI- $\beta$ -CD 体系中形成了某种复杂的结构。

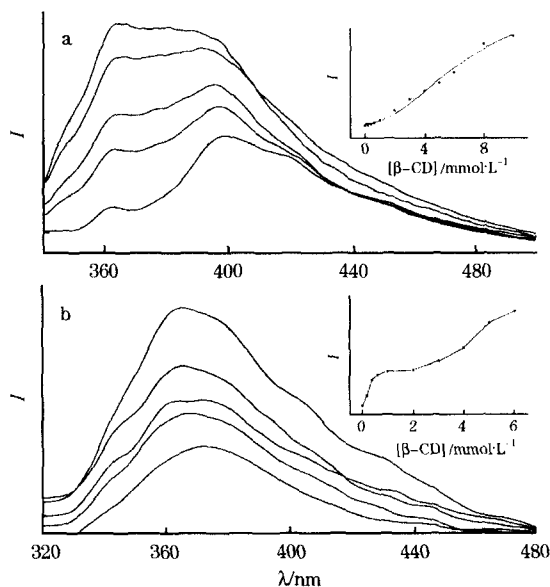
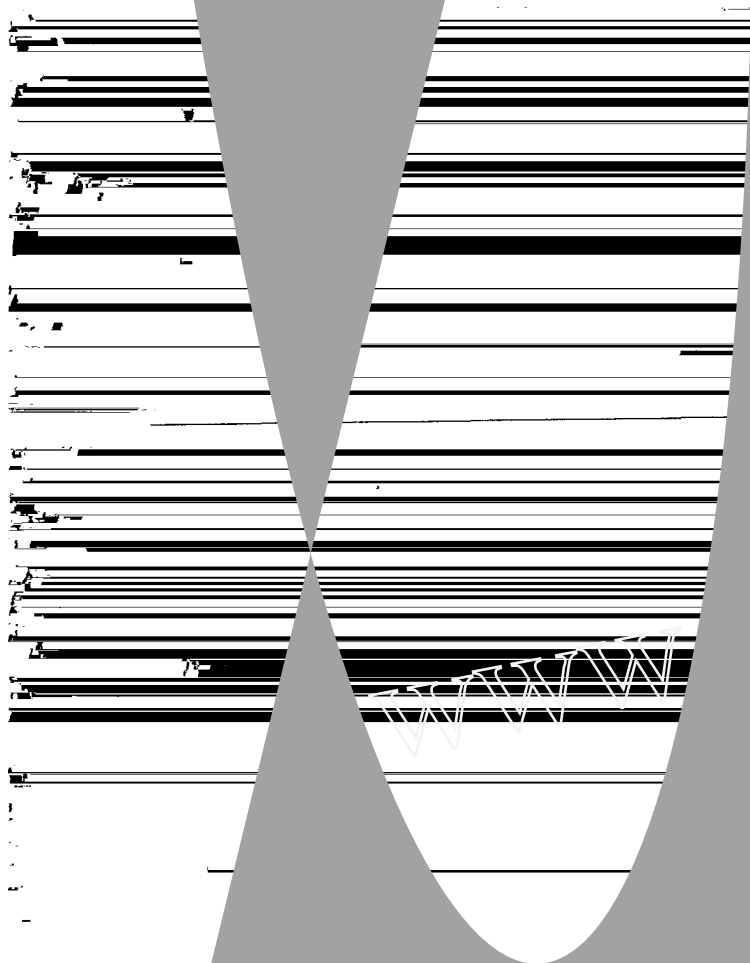


Fig.3 Fluorescence spectra of BQ( $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (a) and MDP-BMI( $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (b) in the aqueous solutions of  $\beta$ -CD. The inserted plots show the relative fluorescence intensity versus  $[\beta\text{-CD}]$  from bottom to top, (a)  $[\beta\text{-CD}] = 0, 3, 6, 8, 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;



中, 有一部分在  $\gamma$ -CD 溶液中, 使其在长波长处有吸收峰, 紫外吸收光谱的研究表明, 在  $\gamma$ -CD 溶液中, 主要有三种吸收峰, 其中在 280 nm 处的吸收峰为苯环上的  $\pi-\pi^*$  跃迁, 在 310 nm 处的吸收峰为分子内电荷跃迁, 由其激发光谱图可见, 在  $\gamma$ -CD 溶液中, 吸收峰向长波长方向移动, 这进一步表明了

溶液中, 可能存在纳米管状聚合物, 且 MDP-BMI 分子还和  $\beta$ -CD 生成纳米管。在这些纳米管中, 环糊精彼此间氢键连接<sup>[7]</sup>, 且荧光分子间也有部分的搭接。BQ- $\gamma$ -CD 管的结构示意图见图 5。我们试图找到可与环糊精生成管的客体分子的普遍特征, 发现长、棒状的客体分子有利于管的生成。而且环糊精的尺寸对纳米管的生成与否也有决定性作用。用分子力学的方法对环糊精纳米管形成模拟正在进行中。

- 1 查林塔, 王桐精化学, 北京: 科学出版社, 2011.
- 2 Li S, Fardy W C. *Chem. Rev.*, 1992, **92**: 1457.
- 3 Li S, McGown L B. *Science*, 1994, **265**: 249.
- 4 Agbar R A, Gill D. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**: 10.
- 5 Agbar R A, Gill D. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1994, **77**: 1.
- 6 Agbar R A, McCarty T D, Agbar R A et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1995, **91**: 205.
- 7 Pappas G, Malliaris G. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 12.
- 8 Lakowicz J R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, New York: Springer, 1983.
- 9 Lakowicz J R, Gryczynski Z, Gryczynska I. *J. Phys. Chem.*, 1990, **23**: 35.
- 10 Agbar R N, Syrovatkin O, Syrovatkin O. *Food. Cosmet. Toxicol.*, 1998, **64**(4): 6.
- 11 Farfoush A A, Farfoush R M, Soliman S A. *J. Phys. Chem.*, 1977, **15B**: 97.

HANG Chun-shi, SHEN Xing-fa\* and GAO Hong-cheng  
Institute of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering

**Abstract** Steady-state fluorescence and absorption spectra of 1,1'-bis(4-methyl-2-pyridyl)ethane (BME) and 1,1'-(methylenedi-4-pyridyl)ethane (MDPE) in chloroform and acetonitrile were recorded. The fluorescence spectra of BME and MDPE in chloroform and acetonitrile were recorded at different temperatures. The fluorescence spectra of BME and MDPE in chloroform and acetonitrile were recorded at different temperatures. The fluorescence spectra of BME and MDPE in chloroform and acetonitrile were recorded at different temperatures.