

## 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,研究了双喹啉(BQ)和1,1'-(甲撑双-1,4-苯基)二顺丁烯二酰亚胺(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体系中也有纳米管存在,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”聚集体,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,几个苯基取代的噻唑类分子,如2,5-二苯基1,3,4-二噻唑(PPD)、2,5-二苯基1,3-噻唑(PPO)、2-苯基-5-(4-二苯基)1,3,4-二噻唑(PBD)和2,5-(4,4'-二苯基)1,3,4-二噻唑(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,可聚集成长链的纳米管状聚合物。该聚集体在升温时降解,在冷却后生成类似于温控液晶。到目前为止,文献报道的可与环糊精形成纳米管聚合物的小分子仅有DPH, PPO, PPD, PBD和BBOD五个,可见形成条件之苛刻。我们试图探索这种有特殊现象的小分子,并且已经发现了几个可与环糊精生成纳米管的小分子。

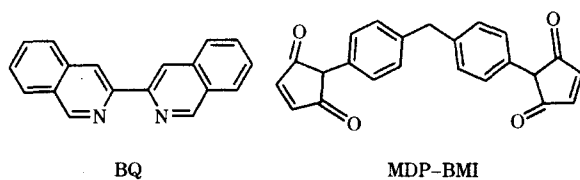


Fig.1 Structures of BQ and MDP-BMI

本文报道BQ和MDP-BMI分子(结构见图1)与 $\alpha$ -, $\beta$ -和 $\gamma$ -CD的作用情况。实验结果表明,它们只与 $\alpha$ -CD生成简

单的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。实验中使用的其他试剂均为分析纯。若不特别说明,实验均于室温下进行。

实验测定采用SHIMADZU RF-5301 PC荧光分光光度计及其偏振附件。BQ的激发和发射波长分别为320和380 nm;MDP-BMI的激发和发射波长分别为310和370 nm。出入射狭缝均为3 nm。

取适量BQ或MDP-BMI的乙醇溶液( $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )于5 mL容量瓶中,在氮气流下使乙醇挥发。加入一定量体积 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的环糊精水溶液,再加水定容。超声搅拌1 h,并放置过夜使反应完全。

各向异性值 $r$ 测量方法如下<sup>[6]</sup>:在荧光光度计上测定偏振片不同放置位置时的荧光强度,并按下式进行计算:

$$r = \frac{I_{vv} - GI_{vh}}{I_{vv} + 2GI_{vh}} \quad (1)$$

其中, $G$ 为检测系统对垂直和水平偏振光的灵敏度比率, $G = I_{hv}/I_{vh}$ 。

收稿日期:2002-04-03,修订日期:2002-06-28

基金项目:国家自然科学基金资助(批准号:29901001)

作者简介:张春芬,女,1971年生,北京大学化学与分子工程学院博士研究生 \* 通讯联系人

## 2 结果与讨论

### 2.1 BQ 和 MDP-BMI 与 $\alpha$ -CD 的作用

图 2 是 BQ( $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和 MDP-BMI( $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 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  $(3.20 \pm 0.56) \times 10^3 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-2}$ 。

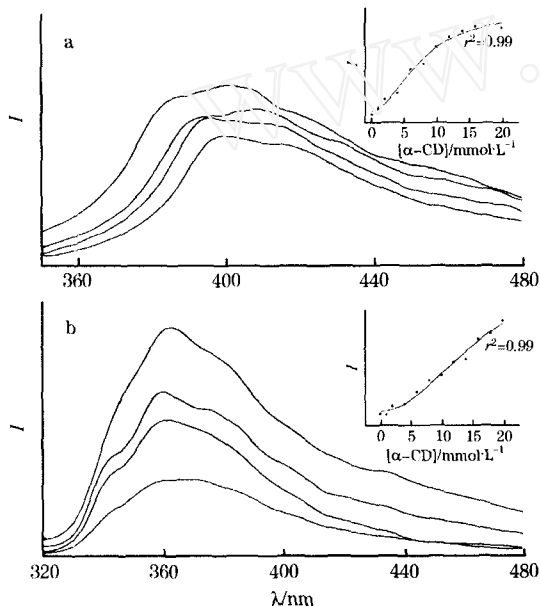


Fig. 2 Fluorescence spectra of BQ ( $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (a) and MDP-BMI ( $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (b) in the aqueous solutions of  $\alpha$ -CD. The inserted plots show the relative fluorescence intensity versus  $[\alpha\text{-CD}]$ .

from bottom to top, (a)  $[\alpha\text{-CD}] = 0, 6, 8, 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (b)  $[\alpha\text{-CD}] = 0, 8, 14, 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

### 2.2 BQ 和 MDP-BMI 与 $\beta$ -CD 的作用

图 3 是 BQ( $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和 MDP-BMI( $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 分子在  $\beta$ -CD 水溶液中的荧光光谱图。由图可见,与  $\alpha$ -CD 的作用相似,加入  $\beta$ -CD 后,它们的荧光光谱均蓝移且荧光强度增加。应该指出的是,在所研究的  $\beta$ -CD 最大浓度 ( $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 处,荧光发射强度仍有上升趋势,这说明在所选用的  $\beta$ -CD 浓度范围内,荧光分子仍有部分未被  $\beta$ -CD 包合。用非线性拟合方程分别计算 BQ- $\beta$ -CD 和 MDP-BMI- $\beta$ -CD 体系的结合常数和计量比<sup>[1]</sup>,得到了不同的结果。对于 BQ- $\beta$ -CD 体系,用 1:2 的包合物模型可得到很好的拟合结果,其中结合

常数为  $(1.47 \pm 0.25) \times 10^4 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-2}$ ; 而对于 MDP-BMI- $\beta$ -CD 体系,用简单的包合物模型(如 1:1 或 1:2)或几个包合物模型的组合(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。

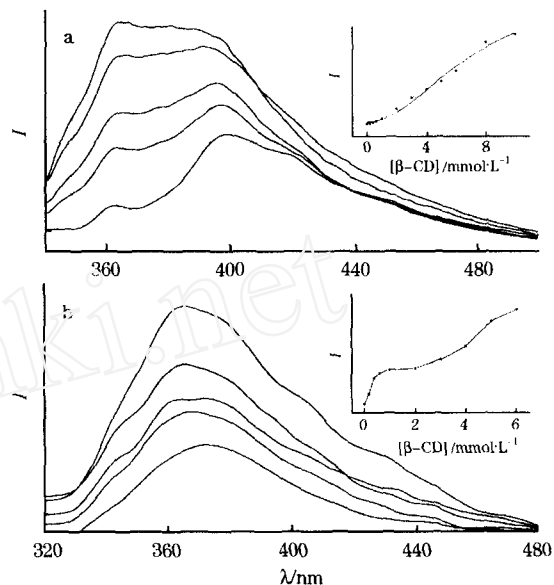


Fig. 3 Fluorescence spectra of BQ ( $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (a) and MDP-BMI ( $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (b) in the aqueous solutions of  $\beta$ -CD. The inserted plots show the relative fluorescence intensity versus  $[\beta\text{-CD}]$

from bottom to top, (a)  $[\beta\text{-CD}] = 0, 3, 6, 8, 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (b)  $[\beta\text{-CD}] = 0, 1, 2, 6, 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

### 2.3 BQ 和 MDP-BMI 分子在 $\alpha$ -, $\beta$ - 和 $\gamma$ -CD 溶液中的激发和发射光谱

实验表明,荧光分子与不同的环糊精的作用不同。这两个分子在加入到  $\alpha$ -CD 水溶液中后,溶液均是澄清的,而加入到  $\gamma$ -CD 水溶液中,溶液立刻变混浊。它们与  $\beta$ -CD 的作用有些不同,BQ- $\beta$ -CD 溶液在所研究的 BQ 分子最大浓度处仍是澄清的,而在对 MDP-BMI- $\beta$ -CD 溶液研究时发现,当 MDP-BMI 分子浓度  $> 8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,溶液开始混浊。而组成混浊溶液的各组分,即荧光分子和环糊精,在等物质量浓度的单独溶液中,均是澄清的。对于环糊精简单包合物的研究表明,包合物的生成可以增加客体分子的溶解度<sup>[12]</sup>。所以,我们将此混浊的出现归结为大尺寸的环糊精纳米管的生成。这种混浊现象在文献研究的其他纳米管生成时也有报道<sup>[4]</sup>,并且发现在浓度较低的澄清  $\gamma$ -CD 溶液中,也可以观察到纳米管的出现,说明混浊是纳米管生成过程中伴随的一种现象,并且由于混浊沉降,阻碍了纳米管的进一步增长。

研究 BQ 或 MDP-BMI 分子分别在  $\alpha$ -,  $\beta$ - 和  $\gamma$ -CD 溶液中的光谱性质,有助于进一步了解所形成包合物的性质。在不同的环糊精溶液中,荧光分子的激发和发射光谱是不同的(见图 4)。现分别对 BQ 和 MDP-BMI 分子在不同环糊精溶液中的荧光光谱特征进行讨论。

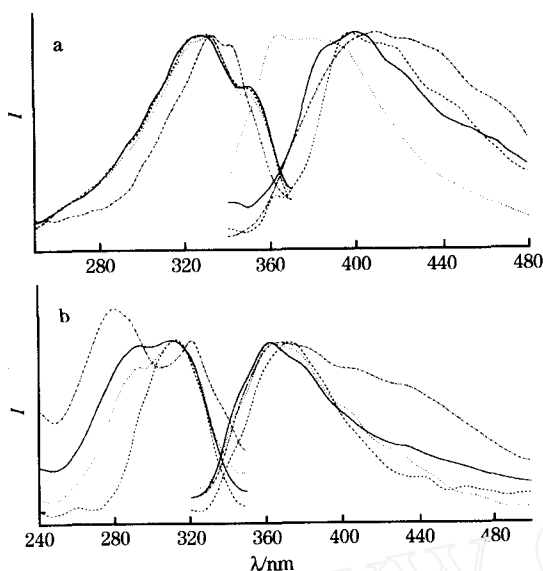


Fig. 4 Normalized excitation and fluorescence spectra of BQ ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (a) and MDP-BMI ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (b) in the aqueous solutions of  $\alpha$ -CD ( $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , solid line),  $\beta$ -CD ( $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , dot line),  $\gamma$ -CD ( $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , dash-dot line), and  $\text{H}_2\text{O}$  (dash line)

Bortolus 等<sup>[9]</sup>曾对 BQ 在不同溶剂中的荧光光谱进行了细致的研究,结果表明:随着溶剂质子性或极性的增加,最大发射波长红移,这是由于喹啉 N 被质子化的缘故。这可以解释随着  $\alpha$ -CD 和  $\beta$ -CD 的加入, BQ 的荧光发射光谱红移的现象。即由于生成了包合物, BQ 分子由水中进入到了环糊精的内腔,喹啉 N 被质子化的倾向减弱,所以谱峰红移。在  $\gamma$ -CD 溶液中谱峰红移,这是由于生成了纳米管,且由于  $\gamma$ -CD 的内腔很大, BQ 分子可以互相搭接,加强了 BQ 分子共轭性的缘故。

由 MDP-BMI 分子在不同环糊精溶液中的荧光光谱图可见, MDP-BMI 在不同环境中的发射波长按下列顺序递增,即  $\alpha$ -CD <  $\beta$ -CD <  $\gamma$ -CD <  $\text{H}_2\text{O}$ 。Isaev 等<sup>[10]</sup>在研究 MDP-BMI 在不同溶剂中的荧光光谱时发现,随着溶剂极性的增加, MDP-BMI 的发射波长红移。由于加入了环糊精后, MDP-BMI 与

环糊精生成了包合物,使它由极性较大的水相进入到环糊精腔中,导致了它的谱峰红移。并且在  $\beta$ -CD 和  $\gamma$ -CD 溶液中,由于生成了纳米管,且在纳米管中, MDP-BMI 分子会有部分的搭接,增加了分子间的共轭,故谱峰会比它在  $\alpha$ -CD 溶液中稍有红移。在  $\gamma$ -CD 中,由于分子间搭接较多,使其在长波长的荧光峰加强。对苯基顺丁烯二酰亚胺的紫外吸收光谱的研究表明<sup>[11]</sup>,它及其衍生物在不同的溶剂中,主要有三种吸收峰,其中, 260~280 nm 处的吸收峰为苯环上的  $\pi - \pi^*$  跃迁 ( $^1L_b - ^1A$ ),而 290~330 nm 处的吸收峰为分子内电荷跃迁峰,也即荧光激发峰。由其激发光谱图可见,在  $\gamma$ -CD 溶液中,此激发峰较其他环境中较大的红移,这也进一步表明了 MDP-BMI 分子可能与  $\gamma$ -CD 生成了某种特殊的结构。

#### 2.4 稳态荧光各向异性的测量

各向异性的测量揭示了吸收光子和随后发射光子的平均角移。许多因素可以使荧光偏振消偏,当激发光位于荧光主体吸收带且没有发生分子间能量转移损失时,其偏振度与荧光体的转动速度有关。小分子在进入环糊精内腔中后,其旋转扩散变慢,偏振度亦随之增大。若可以生成纳米管,则它的转动会进一步受到限制,偏振度会继续增大<sup>[8]</sup>。我们测量了 BQ 和 MDP-BMI 分子在不同环糊精溶液及其他环境中的各向异性值,结果列于表 1 中。由表 1 可见,荧光分子在被环糊精包合后,其各向异性值增加,且在  $\gamma$ -CD 溶液中的值比在  $\alpha$ -CD 溶液中大许多。这说明在  $\gamma$ -CD 溶液中生成的物质结构不同于简单的  $\alpha$ -CD 包合物。这从另一个侧面证实了纳米管状聚合物的生成。

Table 1. Fluorescence anisotropy of BQ and MDP-BMI in different environments

Medium	Anisotropy ( $r$ )	
	BQ	MDP-BMI
$\alpha$ -CD	0.121	0.124
$\beta$ -CD	0.125	0.192
$\gamma$ -CD	0.256	0.245
$\text{H}_2\text{O}$	0.096	0.089
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.047	0.035
Glycerol	0.325	0.319

The values of anisotropy of each fluorescence molecule in glycerol are measured at  $0^\circ\text{C}$

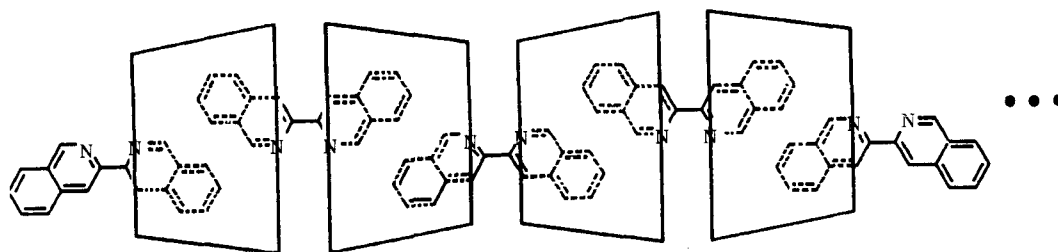


Fig. 5 Proposed structure of nanotube formed between BQ and  $\gamma$ -CD

如果假设荧光分子与不同环糊精生成包合物后,荧光寿命不变,且在所有的环糊精溶液中粘度不变,那么分子荧光各向异性的变化可以认为与所生成的包合物体积的变化有关。根据 Perrin-Weber 公式可以粗略估算生成的纳米管中环糊精

的数目<sup>[7]</sup>,

$$\frac{r(r_0 - r_1)}{r_1(r_0 - r)} = \frac{V_2}{V_1} \quad (2)$$

其中  $r_0$  为荧光分子的极限各向异性值(计算时用  $0^\circ\text{C}$  在甘油溶液中的值),  $r_1$  为分子在已知计量比的包合物中的各向异

性值。求算 BQ- $\gamma$ -CD 纳米管中  $\gamma$ -CD 的数量,代入表 1 中的数值,可得  $V_2/V_1 = 6.35$  ( $r_1$  取 BQ- $\alpha$ -CD 包合物中的值),即此纳米管的体积大约是 1:2 BQ- $\alpha$ -CD 单元的 6.35 倍。由此可知,此纳米管可以连接 13 个左右的  $\gamma$ -CD 分子。同理可估算,MDP-BMI- $\beta$ -CD 和 MDP-BMI- $\gamma$ -CD 纳米管中环糊精的数目分别约为 6 和 12 个。虽然这种估算是很粗略的,但足以说明纳米管的存在。

实验结果表明所研究的客体分子与三种环糊精的作用有很大的差异。我们的实验证实了 BQ 和 MDP-BMI 分子在  $\gamma$ -

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

### 参 考 文 献

- 1 童林芸. 环糊精化学, 北京: 科学出版社, 2001.
- 2 Li S, Purdy W C. *Chem. Rev.*, 1992, **92**: 1457.
- 3 Li G, McGown L B. *Science*, 1994, **264**: 249.
- 4 Agbaria R A, Gill D. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**: 1052.
- 5 Agbaria R A, Gill D. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1994, **78**: 161.
- 6 Agnew K A, McCarley T D, Agbaria R A et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1995, **91**: 205.
- 7 Pistolis G, Malliaris A. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 15562.
- 8 Lakowicz J R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York: Plenum Press, 1983.
- 9 Bortolus P, Galiazzi G, Gennari G. *Anal. Chim. Acta*, 1990, **234**: 353.
- 10 Isaev R N, Syrovezhkina O L, Ishkov A V. *Zavod. Lab., Diagn. Mater.* (Russian), 1998, **64**(4):6.
- 11 Harfoush A A, Issa R M, Soliman S A. *Indian J. Chem.*, 1977, **15B**:973.

## Studies on the Formation of Cyclodextrin Nanotube by Fluorescence and Anisotropy Measurements

ZHANG Chun-fen, SHEN Xing-hai\* and GAO Hong-cheng

*Institute of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*

**Abstract** Steady-state fluorescence and anisotropy measurements have been used to investigate the interaction of 2,2'-biquinoline (BQ) and 1,1'-(methylenedi-1,4-phenylene)bismaleimide (MDP-BMI) with  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -cyclodextrins (CDs). It was found that the reaction patterns between fluorescence molecules and CDs are remarkably different. They can form a simple inclusion complex with  $\alpha$ -CD, while nanotubes can be formed in the presence of  $\gamma$ -CD. Moreover, MDP-BMI can form nanotube with  $\beta$ -CD at higher concentration.

**Keywords** Nanotube; Cyclodextrin; Fluorescence; Anisotropy

(Received April 3, 2002; accepted June 28, 2002)