

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

POPOP 诱导环糊精形成纳米管的研究

程祥龙 吴爱华 沈兴海* 何永克

(北京分子科学国家实验室, 北京大学化学与分子工程学院应用化学系, 北京 100871)

摘要 用紫外吸收光谱、稳态荧光、荧光各向异性和动态光散射等方法研究了 2,2'-*p*-亚苯基-双(5-苯基噁唑)(POPOP)分子与环糊精(CD)的相互作用. 结果表明, POPOP 分子在浓度较低时与 β -CD 形成 1:2 的包合物, 在浓度较高时可以进一步诱导 β -CD 形成纳米管结构. 同时发现, POPOP 分子也可以诱导 γ -CD 形成纳米管结构. 对比于 β -CD, POPOP 分子在 γ -CD 水溶液中的荧光发射峰, 不仅有明显的红移而且也缺失了精细结构, 呈现较宽的大包峰. 这是由于 POPOP 分子成对进入 γ -CD 空腔形成了激基缔合物的缘故. pH 和温度效应实验进一步表明, POPOP 诱导 β -CD 形成的纳米管在 pH 大于 12 和温度高于 331 K 的环境下不能稳定存在.

关键词: 纳米管, 环糊精, 荧光各向异性, 动态光散射

中图分类号: O641.3

The Formation of Cyclodextrin Nanotube Induced by POPOP Molecule

CHENG, Xiang-Long WU, Ai-Hua SHEN, Xing-Hai* HE, Yong-Ke

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Department of Applied Chemistry,
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract The interaction between 2,2'-*p*-phenylenebis (5-phenyloxazol) (POPOP) and cyclodextrins (CDs) was investigated using UV-Vis absorption, steady-state fluorescence, and dynamic light scattering (DLS). The results indicated that POPOP could form the 1:2 (guest:host) inclusion complex with β -CD at lower concentrations, which could further form the extended nanotube at higher concentrations. POPOP could also induce the formation of the nanotube of γ -CD. The fluorescence emission of POPOP in aqueous solution of γ -CD showed obvious red shift accompanied by the disappearance of fine structure compared with that in aqueous solution of β -CD, which could be attributed to the formation of the excimer of POPOP in the larger cavity of γ -CD. It was found that at pH greater than 12, the hydrogen bond between the neighboring CDs was destroyed, which led to the collapse of the nanotubular structure. The results also showed that the nanotube structure was not stable at temperatures above 331 K.

Keywords: Nanotube, Cyclodextrin, Fluorescence anisotropy, Dynamic light scattering

自 1994 年 McGown 课题组^[1]报道了全反式 1,6-二苯基己三烯(DPH)分子能与 β -CD 和 γ -CD 在水溶液中通过分子间作用力自组装形成纳米尺度的管状聚集体以来, 研究者对这一自组装现象产生了浓厚的兴趣. Pistolis 等^[2]用稳态荧光及荧光各向异性方法对 DPH 分子与环糊精之间的相互作用进行了深入的研究. 研究结果表明在 DMF/水混合溶

剂中, DPH 分子也可以诱导 β -CD 和 γ -CD 形成纳米管. 在研究 DPH 分子的衍生物即 NO_2 -DPH 和 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -DPH 与环糊精作用时, 则发现不能形成纳米管^[3]; 同样, 当 γ -CD 的羟基都用甲氧基取代后, 纳米管也不能形成^[2]. Pistolis 等^[4]还研究了 DPH 分子的两个同系物, 1,3-全反式二苯基丁二烯(DPB)和 1,3,5,7-全反式二苯基辛四烯(DPO)与环糊精的相互

Received: May 19, 2006; Revised: July 11, 2006. *Correspondent, E-mail: xshen@pku.edu.cn; Tel: 010-62765915.

国家自然科学基金(90206020, 29901001)资助项目

作用,结果表明纳米管的形成与分子的尺寸有关,较短尺寸的 DPB 分子只能与环糊精形成包合物,而较长尺寸的 DPO 分子则更容易诱导环糊精形成纳米管. Agbaria 等^[5-7]的研究表明,四个噁唑类分子的衍生物,即 2,5-二苯基-1,3,4-二噁唑(PPD)、2,5-二苯基噁唑(PPO)、2-苯基-5-(4-二苯基)-1,3,4-二噁唑(PBD)和 2,5-(4,4'-二苯基)-1,3,4-二噁唑(BBOD),也可以诱导 γ -CD 形成类似的纳米管结构;在这些纳米管的形成过程中,噁唑类分子都是成对地进入到 γ -CD 空腔中,它们的荧光光谱中都有激基缔合物峰出现.这种共轭荧光分子的一维排列阵式,其功能像分子导线或超分子水平上的光开关,很有希望发展成为分子器件.另外,也有研究表明,一些药物分子也可以诱导环糊精形成纳米管的结构^[8].

近年来,本课题组也在致力于继续寻找这类能诱导环糊精形成纳米管的有机小分子.在大量实验的基础上,我们已发现了 10 个这样的小分子^[9-14].这些结果表明,小分子存在下环糊精纳米管的形成可能是一个较为普遍的现象.

2,2'-*p*-亚苯基-双(5-苯基噁唑)(POPOP)分子(结构式见图 1)作为一种常见的荧光闪烁体和染料,已被广泛用于超分子膜、塑料闪烁物、液相温度计、细菌荧光素酶等研究领域^[15-21].本文用紫外吸收光谱、稳态荧光光谱和动态光散射等实验手段研究发现,POPOP 分子也能诱导 β -CD 和 γ -CD 形成纳米管.

1 实验部分

1.1 试剂

α -CD(Acros, $\geq 98\%$), γ -CD(Aldrich, 99%) 和 POPOP(Acros, Laser Grade)直接使用. β -CD(北京双环化学试剂厂,分析纯)用三次蒸馏水重结晶两次后使用.实验中所用的其他试剂均为分析纯.若无特别说明,实验均在室温下进行.

1.2 仪器

动态光散射光谱测量使用 ALV/DLS/SLS-5022F 光子相关分光计.激光器的波长为 632.8 nm,

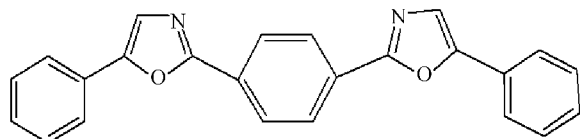


图 1 POPOP 的分子结构式

Fig.1 Molecular structure of POPOP

POPOP: 2,2'-*p*-phenylenebis(5-phenyloxazol)

散射角为 90° , 测量温度为 25°C .在保证散射信号可测量的前提下,入射光的强度应尽可能弱,允许的最大误差为 $\pm 5\%$.紫外吸收光谱测量使用 U-3010 (Hitachi)紫外-可见分光光度计,光栅狭缝为 2 nm.稳态荧光发射及荧光各向异性的测量使用 F-4500 (Hitachi)荧光分光光度计,激发和发射的狭缝都为 10 nm.有关温度效应实验中,用循环水浴控温,测量前用一个小型笔式温度计(Checktemp, Hanna, Italy.精确度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$)伸入样品池底部直接探测样品的准确温度.

1.3 实验方法

将 POPOP 溶解于乙醇溶液中制得浓度为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液.用微量进样器取少量 POPOP 的储备液(POPOP 储备液体积一般不超过样品溶液的 1%)和一定体积的环糊精溶液于容量瓶中,加入三次蒸馏水定容.有关 pH 效应的实验,溶液的 pH 值均用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和氢氧化钠溶液调节.动态光散射测量的样品均在测量前用 $0.2 \mu\text{m}$ (Membrana, micro PES)的微孔滤膜过滤,以除去溶液中的大粒子及空气中的灰尘可能带来的影响,保证测量数据在允许的测量范围之内.

2 结果和讨论

2.1 POPOP 分子在不同溶剂中的紫外吸收光谱

POPOP 分子在水、乙醇、正庚烷和 α -CD, β -CD, γ -CD 水溶液中的紫外吸收光谱如图 2 所示.由图可见,相对于水溶液中最大吸收峰的峰位,POPOP 分子在甲醇和正庚烷中略有红移,在 α -CD 水溶液中几乎没有位移,而在 β -CD 和 γ -CD 水溶液中有明显

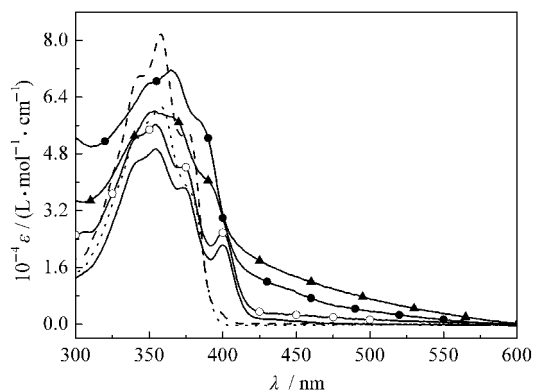


图 2 POPOP 分子的紫外吸收光谱

Fig.2 UV-Vis spectra of POPOP

$c(\text{POPOP})=2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CD})=15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;

—) water, \cdots) ethanol, $---$) *n*-heptane,

\circ —) α -CD, \blacktriangle —) γ -CD, \bullet —) β -CD

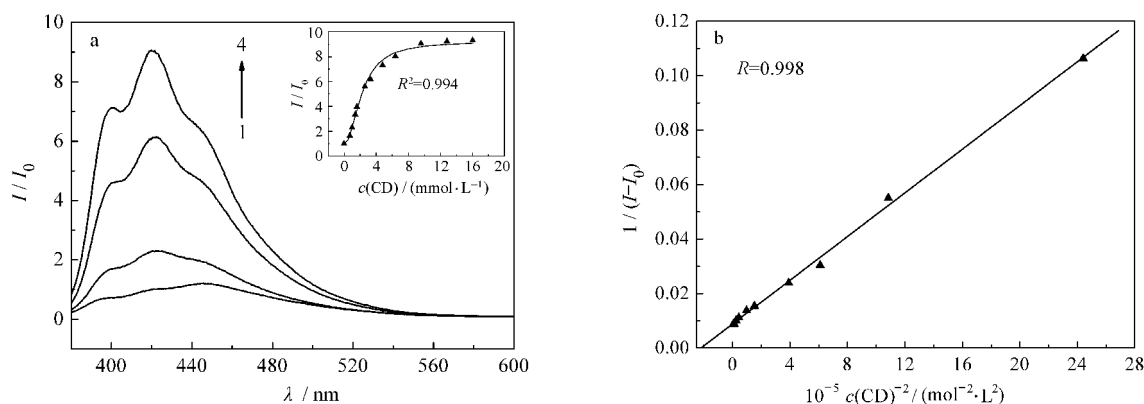


图3 (a) POPOP分子在不同浓度 β -CD水溶液中的荧光发射光谱;(b) POPOP- β -CD包结物的 $1/(I-I_0)$ 与 $1/c^2(\text{CD})$ 双倒数图
Fig.3 (a) Fluorescence emission spectra of POPOP in the aqueous solutions of β -CD at different concentrations;
(b) Double-reciprocal plot of the 1:2 (POPOP/ β -CD) inclusion complex

$c(\text{POPOP})=4.0\times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; from 1 to 4, $c(\beta\text{-CD})=0, 1.0, 3.2, 9.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; the inset is the result of non-linear regression (NLR) analysis.

的红移. 在后两种溶液中, 我们还观察到在 420~600 nm 波长范围内有明显的散射现象. 事实上, 此处 POPOP/ α -CD 水溶液为澄清溶液, 而 POPOP- β -CD 和 POPOP- γ -CD 水溶液已出现一定程度的浑浊. 因此后者的峰强存在一定误差.

2.2 POPOP- β -CD 溶液中 1:2 包合物的形成

POPOP 分子在不同浓度 β -CD 水溶液中的荧光发射光谱如图 3a 所示. 可以看出, POPOP 分子在低浓度 ($4.0\times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时的荧光强度随着 β -CD 浓度增加而增大 (此时体系呈完全澄清状态). 同时, POPOP 分子在 β -CD 水溶液中的荧光光谱与在水中相比有很明显的蓝移, 表明 POPOP 分子的微环境由亲水变为较疏水, 可认为这是分子进入 β -CD 的疏水空腔与 β -CD 作用生成了包合物所致. 对于 POPOP 分子在不同浓度 β -CD 水溶液中 420 nm 处荧光强度的值, 我们用非线性拟合的方法^[22]求出了该包合物的包合比以及结合常数. 拟合的结果表明, POPOP 分子与 β -CD 形成 1:2 的包合物, 结合常数 $K=(1.9\pm 0.1)\times 10^5 \text{ L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$, 拟合的 $R^2=0.994$ (图 3a 插图). 另外, 我们用双倒数线性法也验证了形成 1:2 包合物的合理性, 图 3b 为 POPOP- β -CD 包结物的 $1/(I-I_0)$ 与 $1/c^2(\text{CD})$ 双倒数图.

2.3 POPOP 分子诱导 β -CD 和 γ -CD 形成纳米管

图 4 是 POPOP 分子在较高浓度 ($2.5\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时随 β -CD 和 γ -CD 浓度变化的荧光图谱. 同样用非线性拟合的方法分析 POPOP 分子与 β -CD 和 γ -CD 的包合作用时, 发现不论是用 1:1, 1:2, 1:3 或是其中两两组合的混合模型拟合后都不能得到合理的结果. 这一现象表明 POPOP 分子与 β -CD 和 γ -

CD 之间的相互作用可能不是形成简单的包合物. 此外, 实验发现 POPOP ($2.5\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)- β -CD ($0.015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 POPOP ($2.5\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)- γ -CD ($0.015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的混合溶液均呈现少许浑浊, 而单独的 β -CD, γ -CD ($0.015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 POPOP ($2.5\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的水溶液是澄清的. 这意味着有某种大尺寸的结构存在于上述浑浊溶液中. 在研究其他小分子诱导环糊精纳米管形成的实验中也观察到此浑浊现象^[5,14], 结合前文紫外吸收光谱的实验结果, 推测 POPOP 分子与 β -CD 和 γ -CD 之间可能是形成了纳米管结构.

通过稳态荧光各向异性的测量, 得到了 POPOP 分子在一系列不同浓度的 β -CD 和 γ -CD 水溶液中荧光各向异性值 (r) 的变化趋势 (图 5). 当溶液中 β -CD

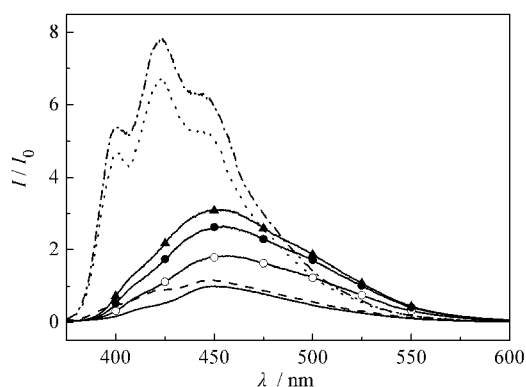
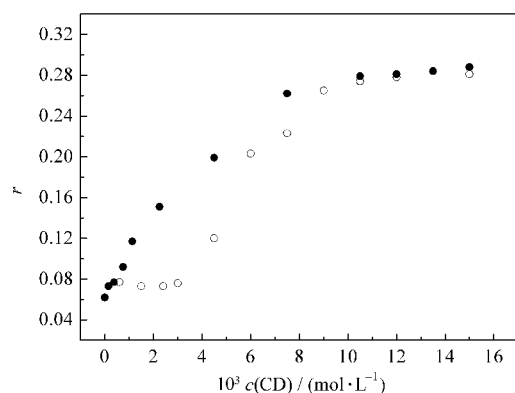


图4 POPOP分子的荧光发射光谱

Fig.4 Fluorescence emission spectra of POPOP

$c(\text{POPOP})=2.5\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

—) water; ---) $0.003 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \beta\text{-CD}$; ...) $0.009 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \beta\text{-CD}$;
-·-) $0.015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \beta\text{-CD}$; ○—) $0.003 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \gamma\text{-CD}$;
-●-) $0.009 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \gamma\text{-CD}$; -▲-) $0.015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \gamma\text{-CD}$

图5 POPOP 分子的稳态荧光各向异性值(r)Fig.5 Steady-state fluorescence anisotropy (r) of POPOP

—○—) β -CD; —●—) γ -CD; $c(\text{POPOP})=2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

和 γ -CD 的最大浓度为 $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, POPOP 的 r 值分别高达 0.28 和 0.29. 而对于 POPOP 分子在纯水中的 r 值仅为 0.06. POPOP 分子在 β -CD 和 γ -CD 水溶液中荧光各向异性值的增大, 表明此时 POPOP 分子的转动受到了很大的限制^[23], 这一现象可用纳米管的形成来解释. 在纳米管中包含于环糊精空腔内的 POPOP 分子的旋转受到了很大的限制, 从而表现出较高的 r 值. POPOP 在 γ -CD 水溶液中的荧光发射峰, 相对于 β -CD 水溶液中不仅有明显的红移, 而且表征分子精细结构的小峰也消失了, 呈现一宽峰. 这是由于 γ -CD 空腔较大, POPOP 分子成对地进入 γ -CD 空腔形成激基缔合物的缘故. 因此, 虽然 POPOP 分子能诱导 β -CD 和 γ -CD 都形成纳米管结构, 但 POPOP 分子在这两种纳米管中的排列有所不同. 在前者, POPOP 分子基本上是单个的线性排列; 而在后者, 它们是成对的线性排列. 因此, 它们在紫外吸收和荧光发射光谱中的峰形和峰位都是不一样的.

Teale^[24]曾讨论过因浑浊引起的散射光对荧光各向异性值测量的影响, 并提出一个校正公式, 即

$$(r' - r_{\text{obs}})/r' = (3 - 3T)/(3 + 7T) \quad (1)$$

式中 r' 为实际的荧光各向异性值, r_{obs} 是测量的荧光各向异性值, T 是透射光的强度与入射光的强度之比.

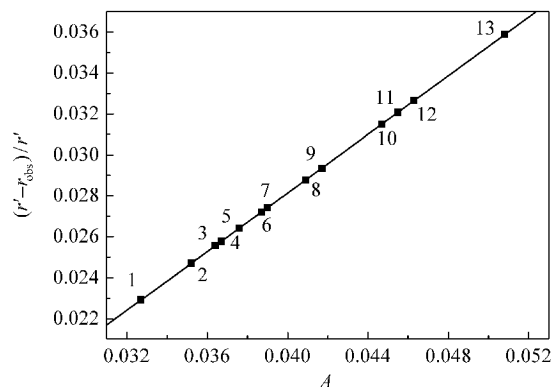
随后, Lentz 等^[25]考察了该校正公式在膜的悬浮体系中的适用性, 并提出了一个更具普遍性的校正公式:

$$(r' - r_{\text{obs}})/r' = K \times A \quad (2)$$

式中 K 为比例常数, A 为吸光度值.

由于较大尺寸环糊精纳米管的形成使得 POPOP($2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)- β -CD($0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 POPOP($2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)- γ -CD($0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的混合溶液呈现少许的浑浊, 在用 POPOP 分子的荧光各向异性值分析讨论问题之前, 有必要对该体系直接测量得到的荧光各向异性值进行校正. 根据以上的校正公式(1)和(2), 测量得到了一系列不同浓度 β -CD 水溶液中 POPOP($2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)分子的吸光度值(见图 6). 以吸光度值为横坐标, 由吸光度值计算得到公式(1)等式右边的值 $(3 - 3T)/(3 + 7T)$ 并以它为纵坐标(该值也就是 $(r' - r_{\text{obs}})/r'$ 的大小, 其物理意义为由浑浊引起的真实荧光各向异性值减小的百分数, 即由浑浊引起的真实值与测量值之间的偏差)作图, 得图 6. 数据的拟合结果表明两者呈非常好的线性关系, 线性相关度为 0.999. 我们的这一结果基本上符合 Teale 研究组的理论^[24], 他们认为在浑浊溶液中由散射光引起的各向异性值的真实值与测量值之间的偏差与其吸光度呈比例关系.

由校正公式(1)可以计算出 $(r' - r_{\text{obs}})/r'$, 而 r_{obs} 可以由实验测得, 由此可以计算得到真实的荧光各向异性值 r' . 如图 7 所示, 当 β -CD 浓度较小时, r' 与 r_{obs} 值偏差很小; 当 β -CD 浓度较大时, r' 与 r_{obs} 值偏差最大不超过 4%. 因此, 可认为对于 POPOP ($2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)- β -CD($0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的混合溶液, 当纳米管形成后引起的少许浑浊对 POPOP 分子荧光各向异性值的影响可以忽略. 而对于 PBD($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

图6 不同浓度的 β -CD 水溶液中, POPOP 分子荧光各向异性真实值与测量值之间的偏差 $((r' - r_{\text{obs}})/r')$ 与其吸光度(A)的关系Fig.6 Dependence of $(r' - r_{\text{obs}})/r'$ of POPOP vs absorbance in aqueous solutions of β -CD at various concentrations

from 1 to 13, $c(\beta\text{-CD})=0, 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3.0, 4.5, 6.0, 7.5, 9.0, 10.5, 12.0, 13.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

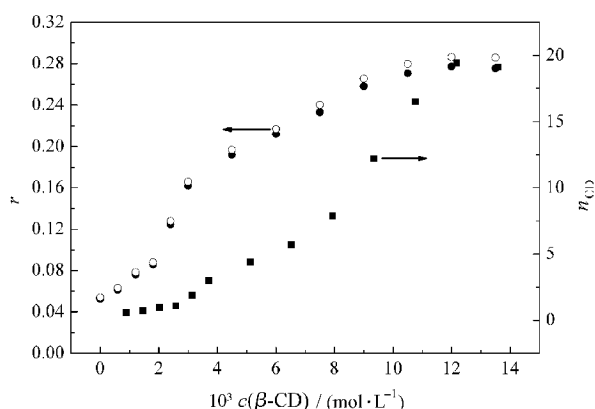


图7 不同浓度 β -CD水溶液中, POPOP分子($2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)校正后的($-\circ-$)和实际测量的($-\bullet-$)荧光各向异性值以及单根 POPOP- β -CD 纳米管中所含环糊精单元数目的估算($-\blacksquare-$)

Fig.7 Corrected ($-\circ-$) and observed ($-\bullet-$) fluorescence anisotropy of POPOP ($2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in aqueous solutions of β -CD at various concentrations and the estimation of CD unit in a single POPOP- β -CD nanotube ($-\blacksquare-$)

L^{-1})- β -CD ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的混合溶液, 由于体系中有环糊精纳米管二次聚集体的形成使得溶液浑浊非常明显, 校正其荧光各向异性时发现偏差最大为 24%, 这种情况下的浑浊对荧光各向异性测量的影响是不能忽略的^[14].

稳态荧光各向异性值的测定为我们提供了一种估算纳米管中环糊精单元数目的方法. 根据 Perrin-Weber 公式^[23]

$$r_0/r = 1 + \tau RT/\eta V \quad (3)$$

其中 r_0 表示分子的最大荧光各向异性值, 通常于 273 K 时在甘油中测定. 对于 POPOP 分子而言, 其所测 r_0 值为 0.33. τ 表示荧光寿命, η 表示介质的粘度. τ 和 η 值可假定不变^[13], 那么荧光各向异性值 r 的变化就与纳米管的尺寸相关. 因此, 根据式(4)^[2]可以估算 POPOP- β -CD 纳米管的尺寸.

$$[r_2(r_0 - r_1)]/[r_1(r_0 - r_2)] = V_2/V_1 \quad (4)$$

其中 r_1 和 r_2 是两种体系中 POPOP 分子的荧光各向异性值, V_1 和 V_2 为这两种体系中 POPOP 分子的有效体积.

估算 POPOP- β -CD 纳米管中环糊精单元数目 (n_{CD})时, 须分别测量不同浓度 β -CD 溶液中 POPOP 分子的荧光各向异性值(r_2). 引入 1:2 (POPOP: β -CD) 的荧光各向异性值($c(\text{POPOP})=4.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\beta\text{-CD})=0.007 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $r_1=0.13$), 那么 $2 \times (V_2/V_1)$ 的值就

相当于纳米管中环糊精单元的数目. 于是, 根据校正后的 r' 值, 估算得到单根纳米管中 β -CD 单元的数目, 结果见图 7 所示. 在 POPOP- β -CD 纳米管中, β -CD 单元的数目最大为 19.

2.4 动态光散射的测量

Gonzalez-Gaitano 研究组^[26]曾用动态光散射技术研究了 α -CD、 β -CD 和 γ -CD 在水溶液中各组分的粒径分布, 结果表明环糊精在水溶液中绝大部分以单体的形式存在, 同时也有少量的聚集体并存. 本课题组最近也在这方面做了一些工作, 得到的结论与文献^[26]报道结果基本一致, 即这三种环糊精在水溶液中都存在两种状态, 其一为流体力学半径在 0.6~0.8 nm 左右的单体, 其二为流体力学半径在 60~100 nm 左右的团簇聚集体^[13].

图 8 是相同浓度($0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的三种环糊精水溶液中加入一定量的 POPOP 分子($2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)后的动态光散射图谱, 相应的数据列于表 1. 从图 8 和表 1 我们发现, 对于 α -CD 水溶液, 加入或不加 POPOP 分子对其各组分的尺寸大小及分布几乎没有影响. 换言之, POPOP 分子与 α -CD 之间可能形成一种简单的包合物, 而这种包合物的粒径大小跟 α -CD 单体的差别不大, 因此两者的动态光散射图谱差别很小. 然而对于加有 POPOP 分子的 β -CD 和 γ -CD 水溶液, 除了观察到环糊精的单体和聚集体的峰以外, 还观察到一个流体力学半径为 15 nm 左右的小峰. 这与我们近来用动态光散射技术研究 N, N' -diphenyl-benzidine 分子与 CD 作用时观察到

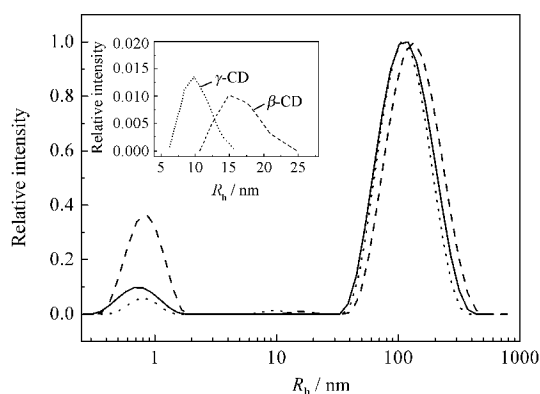


图8 加入 POPOP 分子的水溶液经 0.2- μm 滤膜过滤后的动态光散射图谱

Fig.8 DLS results of POPOP in the aqueous solutions filtered with the 0.2- μm filter

The inset is the enlargement of R_h ranging from 5 to 25 nm;

$c(\text{POPOP})=2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CD})=0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

(—) α -CD, (---) β -CD, (···) γ -CD

表 1 动态光散射测量中, 环糊精及环糊精中加入 POPOP 分子的溶液中各组分的平均流体学半径(R_h)、相对散射光强(I)和质量分数(w)的数据

Table 1 Mean hydrodynamic radius (R_h), correlative intensity (I), and mass fraction (w) contributions of various components in the aqueous solutions of CDs and POPOP-CDs

Sample	R_{h1} / nm	I_1 (%)	w_1 (%)	R_{h2} / nm	I_2 (%)	w_2 (%)	R_{h3} / nm	I_3 (%)	w_3 (%)
α -CD*	0.6 \pm 0.1	6.68	99.9989	—	—	—	64.4 \pm 0.5	93.32	0.0011
POPOP- α -CD	0.7 \pm 0.2	6.56	99.9989	—	—	—	114.2 \pm 0.5	93.44	0.0011
β -CD*	0.8 \pm 0.1	14.02	99.9998	—	—	—	114.7 \pm 0.4	85.98	0.0002
POPOP- β -CD	0.8 \pm 0.2	19.93	99.9997	15.8 \pm 0.2	0.31	0.0002	133.3 \pm 0.5	79.76	0.0001
γ -CD*	0.7 \pm 0.2	3.19	99.9977	—	—	—	76.7 \pm 0.5	96.81	0.0023
POPOP- γ -CD	0.8 \pm 0.1	3.24	99.9928	11.4 \pm 0.4	0.57	0.0061	111.4 \pm 0.4	96.19	0.0011

The aqueous solutions of CDs and POPOP-CDs were filtered with the 0.2- μ m filter; $c(\text{POPOP})=2.5\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{CD})=0.015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

* taken from Ref.[13], $c(\text{CD})=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

的现象类似^[13]. 值得注意的是, 在研究的这个体系中, 只有加入 POPOP 分子的 β -CD 和 γ -CD 水溶液才有新的峰出现. 我们认为它是体系中有别于环糊精单体和聚集体的一种新结构的形成所引起的, 这种新的结构是 POPOP 分子诱导 β -CD 和 γ -CD 形成的纳米管结构. 这一结论与前文由紫外光谱、荧光光谱以及荧光各向异性分析得出的结论完全一致.

根据文献[26]的计算方法, 已知滤液中各组分的散射相对强度及所占分数可估算出 POPOP-CDs 体系中相应组分所占的质量分数(见表 1), 其中单根环糊精纳米管的质量分数分别为 0.0002%(POPOP- β -CD)以及 0.0061%(POPOP- γ -CD).

2.5 pH 值和温度对 POPOP- β -CD 纳米管的影响

氢键一直被认为是纳米管形成的主要驱动力之一^[14]. 我们考察了 POPOP 分子的荧光各向异性值 r 随 POPOP- β -CD 的水溶液 pH 值变化的情况. 如图 9a 所示, POPOP 分子的 r 值在弱酸、中性及弱碱

的环境下几乎保持不变. 随着溶液碱性的增强, 当 pH 超过 12 的时候, r 值骤然减小至很低的值. 这一现象表明 POPOP 分子诱导形成的 β -CD 纳米管只能在 pH 值小于 12 的水溶液中稳定存在. 事实上, 当溶液的 pH 值大于 β -CD 的 $\text{p}K_a$ 值, 即 12.20 时^[27], 由于 β -CD 分子的去质子化, 其两端的羟基都变成了氧负离子, 此时 β -CD 分子之间无法形成氢键, 纳米管因缺少氢键作用的驱动而不能形成. 此实验结果与文献报道结果相符^[2, 8-9, 13].

图 9b 是 POPOP- β -CD 水溶液中 POPOP 分子的荧光各向异性值随温度变化的关系. 可以看出, POPOP 分子的 r 值在溶液温度较低时几乎不变, 而当温度超过 331 K 时迅速减小. 这一结果表明该 POPOP- β -CD 纳米管在溶液温度低于 331 K 以下的环境中能稳定存在, 当温度高于 331 K 时纳米管开始瓦解. 我们认为纳米管的这一性质使其在温控的分子导线或分子开关领域里具有潜在的应用价值.

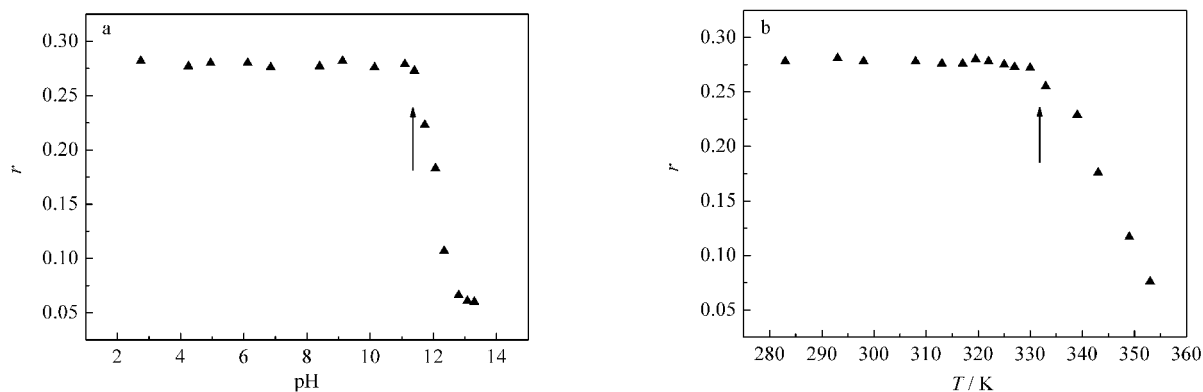


图 9 POPOP 分子($2.5\times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)在 β -CD($0.015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)水溶液中的荧光各向异性值(r)随溶液 pH 值(a)及温度(b)变化的关系

Fig.9 Steady-state fluorescence anisotropy (r) of POPOP in the aqueous solution of β -CD ($0.015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) as a function of pH (a) and temperature (b)

3 结 论

紫外吸收光谱和动态光散射的实验结果表明, POPOP 分子可以诱导 β -CD 和 γ -CD 在水溶液中形成纳米管结构. 稳态荧光的实验结果表明, POPOP 分子在低浓度时与 β -CD 形成 1:2 的包合物, 在高浓度时可以进一步诱导 β -CD 和 γ -CD 形成纳米管结构. 对于 POPOP 分子在 γ -CD 水溶液中的荧光宽峰, 是由于 POPOP 分子成对进入到 γ -CD 较大的空腔中, 从而在 γ -CD 纳米管中形成了激基缔合物引起的. pH 和温度效应的实验结果表明, POPOP 分子诱导 β -CD 形成的纳米管, 在溶液的 pH 值大于 12 和温度高于 331 K 时不能稳定存在.

References

- Li, G.; McGown, L. B. *Science*, **1994**, **264**: 249
- Pistolis, G.; Malliaris, A. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 15562
- Pistolis, G.; Malliaris, A. *Chem. Phys.*, **1998**, **226**: 83
- Pistolis, G.; Malliaris, A. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**: 1095
- Agbaria, R. A.; Gill, D. J. *Phys. Chem.*, **1988**, **92**: 1052
- Agbaria, R. A.; Gill, D. J. *Photochem. Photobiol. A*, **1994**, **78**: 161
- Agnew, K. A.; McCarley, T. D.; Agbaria, R. A.; Warner, M. I. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1995**, **91**: 205
- Wen, X.; Guo, M.; Liu, Z.; Tan, F. *Chem. Lett.*, **2004**, **33**: 894
- Zhang, C. F.; Shen, X. H.; Gao, H. C. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **363**: 515
- Zhang, C. F.; Shen, X. H.; Gao, H. C. *Spectrosc. Spectr. Anal.*, **2003**, **23**(2): 217 [张春芬, 沈兴海, 高宏成. 光谱学与光谱分析 (*Guangpuxue yu Guangpu Fenxi*), **2003**, **23**(2): 217]
- Zhang, C. F. Ph. D. Dissertation. Beijing: Peking University, 2002
- [张春芬. 博士学位论文. 北京: 北京大学, 2002]
- Xia, K. Thesis for MS Degree. Beijing: Peking University, 2004
- [夏 可. 硕士学位论文. 北京: 北京大学, 2004]
- Wu, A. H.; Shen, X. H.; He, Y. K. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, **297**: 525
- Wu, A. H.; Shen, X. H.; He, Y. J. *Colloid Interface Sci.*, **2006**, **302**: 87
- Berlman, I. B. Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. New York: Academic Press, 1971
- Ott, D. G.; Hayes, F. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, **79**: 5448
- Dutta, A. K. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**: 569
- Gunder, O. A.; Voronkina, N. I.; Barashkov, N. N.; Milinchuk, V. K.; Jdanov, G. S. *Radiat. Phys. Chem.*, **1995**, **46**: 115
- Vasilchenko, V. G.; Lapshin, V. G.; Peresykin, A. I.; Konstantinchenko, A. A.; Pyshchev, A. I.; Shershukov, V. M.; Semenov, B. V.; Solovev, A. S. *Instrum. Exp. Tech.*, **1995**, **38**: 618
- Bai, F. L.; Melton, L. A. *Appl. Spectrosc.*, **1997**, **51**: 1276
- Kudryasheva, N. S.; Nemtseva, E. V.; Visser, A. J. W. G.; van Hoek, A. *Luminescence*, **2003**, **18**: 156
- Shen, X. H.; Belletête, M.; Durocher, G. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **298**: 201
- Lakowicz, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. New York: Plenum Press, 1983
- Teale, F. W. J. *Photochem. Photobiol.*, **1969**, **10**: 363
- Lentz, B. R.; Moore, B. M.; Barrow, D. A. *Biophys. J.*, **1979**, **25**: 489
- Gonzalez-Gaitano, G.; Rodriguez, P.; Isasi, J. R.; Fuentes, M.; Tardajos, G.; Sanchez, M. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2002**, **44**: 101
- Gelb, R. I.; Schwartz, L. M.; Bradshaw, J. J.; Laufer, D. A. *Bioorg. Chem.*, **1980**, **9**: 299