• 研究论文 •

基于环糊精二聚体与金刚烷修饰的温敏性聚合物的主客体识别构筑 超分子水凝胶

李姝静^{*,a} 张小军^{*,b} 梁海燕^a 王心蕊^a

(^a 北京工商大学理学院化学系 北京 100048)

(^b 中国农业大学理学院应用化学系 北京 100193)

摘要 利用环糊精二聚体(*trans*-Stilbene β -CD Dimer)与金刚烷修饰的温敏性聚合物(Pnipam-Ad)的主客体识别作用构筑了超分子水凝胶。2D NMR 测定结果表明 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 和 Pnipam-Ad 的主客体相互作用是通过 β -CD 空腔和疏水体 Ad 形成包络络合物进行的。环糊精二聚体 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 和聚合物 Pnipam-Ad 两者之间的缔合程度受 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 和 Pnipam-Ad 的浓度以及 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 光异构的影响。此外, 由于 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 对 Pnipam-Ad 聚合物链的物理交联作用使两者混合溶液的最低临界溶解温度(LCST)低于纯聚异丙基丙烯酸酯(Pnipam)的 LCST。

关键词 环糊精二聚体; 主客体相互作用; 温度敏感性; 超分子水凝胶

Supramolecular Hydrogels Obtained by Host-Guest Interactions of Cyclodextrin Dimers with Adamantyl-Containing LCST Copolymers

Li, Shujing^{*,a} Zhang, Xiaojun^{*,b} Liang, Haiyan^a Wang, Xinrui^a

(^a Department of Chemistry, School of Science, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048)

(^b Department of Applied Chemistry, College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193)

Abstract Supramolecular hydrogels were constructed by the formation of inclusion complexes between *trans*-Stilbene β -CD Dimer and adamantyl modified poly(*N*-isopropylacrylamide) (Pnipam-Ad). The results of 2D NMR measurement indicated that the host-guest interaction between *trans*-Stilbene β -CD Dimer and Pnipam-Ad was carried out through the formation of inclusion complexes between β -CD cavity and the hydrophobe Ad. The interaction between *trans*-Stilbene β -CD Dimer and Pnipam-Ad was depended on the concentration of *trans*-Stilbene β -CD Dimer, Pnipam-Ad and the photoisomerization of *trans*-Stilbene β -CD Dimer. In addition, the lower critical solution temperature (LCST) of the supramolecular networks consisting of *trans*-Stilbene β -CD Dimer and Pnipam-Ad are significantly lower than those of pure Pnipam.

Keywords cyclodextrin dimer; host-guest interaction; thermo-sensitivity; supramolecular gel

环糊精(CDs)是一系列由 *D*(+)-葡萄糖单元通过 α -1,4-糖苷键连接的环状低聚糖, 具有亲水的外围及憎水的内腔^[1]。CDs 特殊的分子结构使其在构筑微观到宏观结构有序、形貌新奇及智能型超分子材料方面有着广

泛的应用^[2~7]。其中, 环糊精超分子水凝胶是近年来的一个新研究领域, 它除了具有一般水凝胶的基本特性, 如生物相容性、高含水量、载药不失活等特性, 还具有独特的自组装及分子识别特性而表现出的智能性, 如剪

* E-mail: lishujing@mail.ipc.ac.cn; zhangxiaojun@sino-agri-sal.com

Received September 9, 2011; accepted January 5, 2012.

Supported by Scientific Research Common Program of Beijing Municipal Commission of Education (No. KM201210011006).

北京市教育委员会科技发展面上项目(No. KM201210011006).

切、pH 值、温度、光等刺激响应性^[8-15]. 通过适当设计调控环糊精衍生物及其聚合物或客体分子及其聚合物, 可控制超分子水凝胶的结构及智能性, 还可通过与无机功能材料杂化进一步拓宽其功能性及可调控性, 从而满足不同领域的应用要求.

Wenz 等^[16]研究发现将 β -环糊精(β -CD)修饰的聚合物与疏水性对叔丁基苯胺修饰的聚合物溶液混合时, 由于聚合物中对叔丁基苯胺侧基与 β -CD 侧基通过主-客体作用形成的包合物作为物理交联点可诱导物理凝胶的形成. Rinaudo 等^[17]考察了 β -CD 接枝壳聚糖与金刚烷封端的不同分子量 PEG 及金刚烷接枝壳聚糖的水溶液混合体系, 发现 β -CD 接枝壳聚糖与金刚烷封端的 PEG 经 β -CD 空腔与金刚烷组分包合物的形成得到黏度明显增加的体系, 而与金刚烷接枝壳聚糖则形成稳定的凝胶网络. Ritter 等^[18]研究发现 β -CD 聚合物与含有金刚烷侧基的客体聚合物经 β -CD 组分与金刚烷组分的包合作用可形成物理凝胶, 凝胶的黏度与主客体聚合物的浓度、金刚烷基与聚合物主链间碳链长度、凝胶的 pH 值及 β -CD 聚合物的构象有关. 目前所报道的凝胶体系主要运用主客体聚合物间的相互作用而构筑, 利用环糊精二聚体与客体聚合物之间的相互作用构筑超分子水凝胶体系的报道并不多见^[19].

基于以上考虑, 本文合成了环糊精二聚体 (*trans*-Stilbene β -CD Dimer) 及金刚烷修饰的温敏性聚合物 (Pnipam-Ad), 通过 β -CD 空腔对疏水体金刚烷基团 (Ad) 的包结络合作用在聚合物链间形成物理交联获得超分子水凝胶. 以 2D NMR、粘度法等手段研究了两者之间的相互作用, 并对该体系的温敏性进行了研究.

1 实验部分

1.1 主要原料

β -环糊精(β -CD, TCI 公司), 在水中重结晶 3 次; 甲基- β -环糊精(me- β -CD, 上海阿拉丁试剂公司), 对甲苯磺酰氯(99%, Alfa Aesar 公司); *N*-异丙基丙烯酰胺(99%, Aldrich 公司); 4,4'-二苯乙烯二羧酸(99%, Alfa Aesar 公司); 二环己基碳二亚胺(DCC, Aldrich 公司); 1-羟基苯并三唑(HOBt, Aldrich 公司); 金刚烷胺(TCI 公司); 氯甲酸乙酯(德州绿邦化工有限公司); 偶氮二异丁腈(AIBN, 上海阿拉丁试剂公司); 6-氨基己酸(上海阿拉丁试剂公司); 在乙醇中重结晶两次, 冰箱中保存; 其它试剂和溶剂均购于北京化工厂, 溶剂使用前均经干燥处理, 水溶液均使用去离子水配置.

1.2 环糊精二聚体 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 的制备

首先按照文献[20]和[21]的方法合成单-6-脱氧-6- β -

环糊精对甲苯磺酸酯(6-Tso- β -CD)和单-6-脱氧-6-氨基- β -环糊精(6-NH₂- β -CD). 按文献[19, 22]方法合成 *trans*-Stilbene β -CD Dimer. 将 6-NH₂- β -CD (1134 mg, 1.0 mmol) 和 4,4'-二苯乙烯二羧酸(134 mg, 0.5 mmol) 溶于 50 mL DMF 中, 冰浴中冷却至 0 °C. 加入 DCC (309.0 mg, 1.5 mmol) 和 HOBt (203.0 mg, 1.5 mmol), 搅拌 1 h 后, 在室温反应 24 h. 反应结束后, 滤去不溶物, 滤液倒入 1.5 L 丙酮中, 收集沉淀, 真空干燥后得到粗产物. 产物用 DIAION HP-20 柱纯化, 流动相为甲醇和水, 产率 60%.

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 30 °C, 400 MHz) δ : 8.24 (bs, 2H), 7.84 (d, *J*=7.8 Hz, 4H), 7.70 (d, *J*=7.8 Hz, 4H), 7.40 (s, 2H), 5.83~5.47 (m, 28H), 4.98~4.76 (m, 14H), 4.54~4.32 (m, 18H), 3.90~3.14 (m, overlaps with HOD). MALDI-TOF MS (*m/z*): 2523.5 ([*M*+Na]⁺=2523.3).

1.3 聚合物(Pnipam-Ad)的合成

按照文献[23]的方法合成 6-*N*-丙烯酰胺基己酸. 按照文献[19]合成单体 1 (图式 1), 将 6-*N*-丙烯酰胺基己酸 (1.85 g, 0.01 mol) 和三乙胺(1.39 mL) 溶于 50 mL THF 中, 冰浴冷却至 0 °C, 加入氯甲酸乙酯(0.96 mL, 0.01 mol), 反应 40 min 后加入金刚烷胺(1.51 g, 0.01 mol), 反应在 0 °C 进行 2 h 后, 继续在室温搅拌 16 h, 经过滤后收集滤液. 滤液加入 100 mL 乙醚稀释, 并置于冰箱中结晶. 收集沉淀并用硅胶柱纯化产物, 所用溶剂为 CH₂Cl₂/CH₃OH=19:1 (*V/V*), 产率 41%.

图式 1 单体 1 的合成

Scheme 1 Synthesis procedure of monomer 1

¹H NMR (CDCl₃, 30 °C, 400 MHz) δ : 6.30 (br s (overlapped), 1H), 6.26 (dd, *J*=17.0, 9.8 Hz, 1H), 6.10 (dd, *J*=17.0, 2.4 Hz, 1H), 5.56 (dd, *J*=9.8, 2.4 Hz, 1H), 5.20~5.31 (m, 1H), 3.30 (pseudo-q, 2H), 2.06 (t, *J*=7.3 Hz, 2H), 1.99~2.04 (m, 3H), 1.93~2.03 (m, 6H), 1.59~1.69 (m, 6H), 1.16~1.60 (brm, 2H); MS (70 eV, EI) *m/z*: 316.2 [*M*⁺].

聚合物 Pnipam-Ad 根据文献[19]合成: *N*-异丙基丙烯酰胺(2.26 g, 20 mmol) 和单体 1 (0.32 g, 1 mmol) 溶于 8 mL DMF 中, 通氮气 30 min, 加入引发剂 AIBN (17.7 mg, 0.11 mmol), 在 65 °C 聚合 12 h. 反应结束后, 减压

蒸馏除去溶剂, 产物溶于水, 用截留分子量 MWCO=5000 的透析袋透析 3 d 除去未反应单体, 冷冻干燥得到产物。

1.4 测试方法和仪器

^1H NMR 测试采用 Bruker DPX-400 核磁共振波谱仪测试, 溶剂为氘代试剂, 测试温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 四甲基硅烷作为内标. 2D NOESY NMR 测试采用 VARIAN UNITY-600 核磁共振波谱仪测试, 溶剂为氘代试剂, 测试温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$. MALDI-TOF MS 测试采用 Shimadzu/KRATOSAXIMA-CFR 质谱仪测得. EI-MS 测试采用 HP-5988A GC/MS 质谱仪测得. 凝胶渗透色谱(GPC)测试聚合物的分子量(M_n). GPC 色谱仪由 Waters 1525 高效液相色谱泵, 一个 Waters 2414 折射率仪和三个 Waters Styragel 凝胶柱组成. N,N -二甲基甲酰胺(DMF)(含少量 LiBr)作为流动相, 流速为 1.0 mL/min , 聚苯乙烯作为标准物. 浊度法测试相转变. 用 Hitachi U-3900 紫外-可见光谱仪测试聚合物溶液的透过率, 使用 Brookfield 循环水浴温控仪控制温度. 样品放在 1.0 cm 的石英比色皿中, 检测波长为 500 nm . 加热或冷却的速率设定为 $1\text{ }^\circ\text{C/min}$, 样品在每个温度点稳定 10 min 后测试, 浊点定义为透过率下降至 50% 时的温度. 流变性能测定采用 Physica MCR 301 型流变仪在 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 测试溶液的流变性能. 光异构循环实验. 用 Hitachi U-3900 紫外-可见光谱仪测定化合物的紫外-可见吸收光谱. 用波长 350 nm 的光光照浓度为 $1.3\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 的 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 溶液, 记录光照时间 t 时 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 在 330 nm 处的吸光度, 达到光稳态后, 改用 254 nm 的光光照溶液, 记录在光照时间 t 时 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 在 330 nm 处的吸光度. 依次循环, 得到光异构循环图。

Cis-Stilbene β -CD Dimer 的分离采用 Waters Delta 600 制备高效反相液相色谱仪, 选用 C18 制备柱 (SunFireTM Prep C18 $19\text{ mm}\times 150\text{ mm}$).

2 结果与讨论

2.1 环糊精二聚体和金刚烷修饰的温敏性客体聚合物

β -CD 与金刚烷衍生物能够形成高度稳定的包结物, 超分子水凝胶体系的制备选用环糊精二聚体作为主体化合物, 其化学结构式如图式 2 所示, ^1H NMR 谱及 MALDI-TOF 质谱图如图 1、图 2 所示. 金刚烷修饰的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)作为客体聚合物, 其化学结构式如图式 3 所示, ^1H NMR 谱如图 3 所示. 聚合物 Pnipam-Ad 通过自由基聚合的方法制备, GPC 测得共聚物数均分子量 $M_n=65000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ^1H NMR 测得聚合物中金刚烷含量为 4% .

2.2 环糊精二聚体和金刚烷修饰的温敏性客体聚合物的主客体相互作用

NMR 谱是研究主客体包结过程常用的方法之一^[24,25], 为了证明 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 与 Pnipam-Ad 之间的主体包结作用, 测定了 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 与 Pnipam-Ad 混合样品的二维 NOESY 谱. 图 4 为两者混合样品的 2D NOESY 谱, 由图中可以看出, *trans*-Stilbene β -CD Dimer 中 β -CD 的质子与聚合物 Pnipam-Ad 中 Ad 的质子之间有明显的交叉峰(图中用方框标出), 表明聚合物 Pnipam-Ad 侧链的 Ad 基团可以被 β -CD 包结. 以上结果表明 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 与聚合物 Pnipam-Ad 之间可以通过 β -CD 空腔和聚合物侧链的 Ad 基团发生包结缔合作用。

2.3 溶液流变性能

2.3.1 体系的溶液粘度

主体环糊精二聚体与客体聚合物的相互缔合作用能够导致聚合物链间产生交联, 使聚合物的流体力学体积增大, 引起溶液流变性发生骤变, 因此可以采用粘度法研究 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 与 Pnipam-Ad 间的缔合行为, Pnipam-Ad 溶液中加入 *trans*-Stilbene β -CD

图式 2 环糊精二聚体 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 结构式
Scheme 2 Structure of *trans*-Stilbene β -CD Dimer

图1 2.0 mmol·L⁻¹ *trans*-Stilbene β-CD Dimer 的 ¹H NMR 谱
Figure 1 ¹H NMR spectra of 2.0 mmol·L⁻¹ *trans*-Stilbene β-CD Dimer in DMSO at 30 °C

图2 *trans*-Stilbene β-CD Dimer 的 MALDI-TOF 质谱图
Figure 2 MALDI-TOF mass spectrum of *trans*-Stilbene β-CD Dimer

图式3 聚合物 Pnipam-Ad 结构式
Scheme 3 Structure of Pnipam-Ad

图3 5 mg·mL⁻¹ Pnipam-Ad 的 ¹H NMR 谱
Figure 3 ¹H NMR spectrum of 5 mg·mL⁻¹ Pnipam-Ad in MeOD at 30 °C

图4 5 mg·mL⁻¹ 环糊精二聚体 *trans*-Stilbene β-CD Dimer 和 10 mg·mL⁻¹ 聚合物 Pnipam-Ad 混合溶液的二维 NOESY 谱
Figure 4 Partial 2D NOESY NMR spectrum of the mixture of 5 mg·mL⁻¹ *trans*-Stilbene β-CD Dimer and 10 mg·mL⁻¹ Pnipam-Ad in D₂O at 30 °C

Dimer 后, 溶液粘度很快增高, 十几秒钟后得到稳定的凝胶, 而 Pnipam-Ad 溶液在加入 *me*-β-CD 后溶液粘度略有降低(如图 5 所示).

图 6 为 50 mg·mL⁻¹ Pnipam-Ad 及加入 25 mg·mL⁻¹ *trans*-Stilbene β-CD Dimer 后体系粘度的对比图, 从图中可以看到在加入 *trans*-Stilbene β-CD Dimer 后体系的粘度大幅提升, 而在加入 *me*-β-CD 后溶液粘度略有降低. 说明 *trans*-Stilbene β-CD Dimer 能够与聚合物 Pnipam-Ad 中的 Ad 基团发生包结作用, 在聚合物链间形成物理交联结构, 使得溶液粘度大幅度增加. 而在加

入 $\text{me-}\beta\text{-CD}$ 后, $\text{me-}\beta\text{-CD}$ 与 Pnipam-Ad 中的 Ad 基团发生缔合, 破坏了 Pnipam-Ad 分子间的疏水缔合作用, 使体系粘度反而降低.

图 5 50 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 聚合物 Pnipam-Ad 溶液的照片(A)及加入 25 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ $\text{me-}\beta\text{-CD}$ 混合溶液的照片(B)、加入 25 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ 环糊精二聚体形成凝胶的照片(C)
Figure 5 Photographs of 50 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ Pnipam-Ad solution (A), with 25 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ $\text{me-}\beta\text{-CD}$ (B), and with 25 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ (C)

图 6 浓度为 50 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 聚合物 Pnipam-Ad 溶液及加入 25 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ $\text{me-}\beta\text{-CD}$ 和 25 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ 后体系的粘度

Figure 6 Comparison of the zero-shear viscosities of 50 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ Pnipam-Ad solutions, with 25 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ $\text{me-}\beta\text{-CD}$, and with 25 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ at 10 °C

2.3.2 环糊精二聚体浓度对体系粘度影响

凝胶体系的稳定性取决于环糊精二聚体 $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ 及客体聚合物 Pnipam-Ad 的浓度. 图 7a 测定了 Pnipam-Ad 浓度为 50 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 随着 $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ 的加入体系粘度的变化, 结果表明体系粘度随着 $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ 的加入先增加, 当 $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ 浓度达到 25 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 体系粘度达到最大. 之后随着 $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ 的继续加入, 体系粘度反而下降. 图 7b 测定了 $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ 浓度为 25 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 随着 Pnipam-Ad 的加入体系粘度的变化. 发现溶液粘度随着 Pnipam-Ad 的加入先增加, 当 Pnipam-Ad 浓度达到 50 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 体系粘度达到最大, 之后随着 Pnipam-Ad

的继续加入, 体系粘度反而下降. 图 7a, 7b 两条曲线的最大值都对应于 $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ 中 $\beta\text{-CD}$ 的摩尔含量与聚合物 Pnipam-Ad 中 Ad 的摩尔含量之比为 1 : 1. $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ 与 Pnipam-Ad 之间的相互作用如图式 4 所示, 客体聚合物 Pnipam-Ad 溶液中随着 $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ 的加入, $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ 中的 $\beta\text{-CD}$ 包结客体聚合物 Pnipam-Ad 中的 Ad 基团, 在 Pnipam-Ad 链间形成物理交联的缔合交联点, 使聚合物线团生成更大的流体动力学体积, 从而引起溶液粘度的增加. 当 $\beta\text{-CD}$ 与 Ad 的摩尔比例超过 1 : 1 时, 随着 $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ 的继续加入, 游离的 $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ 与作为交联剂的 $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ 竞争, 导致交联度下降, 使体系的粘度反而下降.

图 7 (a) Pnipam-Ad 浓度固定在 50 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 随着 $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ 的加入体系粘度的变化; (b) $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ 固定在 25 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 随着 Pnipam-Ad 的加入体系粘度的变化

Figure 7 (a) Zero shear viscosity η_0 versus concentration of $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ at constant concentration of Pnipam-Ad (50 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) in an aqueous solution ($T=10$ °C). (b) Zero shear viscosity η_0 versus concentration of Pnipam-Ad at constant concentration of $\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}$ (25 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) in an aqueous solution ($T=10$ °C)

图式 4 主客体缔合示意图

Scheme 4 Schematic representation of the interaction of Pnipam-Ad with *trans*-Stilbene β -CD Dimer

2.3.3 环糊精二聚体光异构对体系粘度的影响

如图 8a, 8b 所示, 用波长为 350 nm 的光光照环糊精二聚体 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 溶液时, 其在 330 nm 处的吸收值逐渐下降, 说明 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 可以异构为 *cis*-Stilbene β -CD Dimer^[26]. 而用 254 nm 的光光照时, *cis*-Stilbene β -CD Dimer 可以异构为 *trans*-Stilbene β -CD Dimer. 如图 8c 所示, 该顺反异构的过程可以往复多次. 达到光稳态时, *trans/cis* 的比例分别为 12/88 及 85/15.

环糊精二聚体 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 的光异构

性能对体系粘度的影响如图 9 所示. 光照前体系的粘度为 10.1 Pa·s, 此时, *trans*-Stilbene β -CD Dimer 能够与聚合物 Pnipam-Ad 中金刚烷基团完全发生包结作用, 在 Pnipam-Ad 聚合物链间起到很好的架桥及物理交联的作用, 使得溶液粘度大幅度增加. 而在用 350 nm 的光光照后, 88% 的 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 异构为 *cis*-Stilbene β -CD Dimer, 由于空间位阻的影响, *cis*-Stilbene β -CD Dimer 不能很好地在 Pnipam-Ad 聚合物链间起到架桥及物理交联的作用, 使体系粘度降低至 6.1 Pa·s. 用波长为 254 nm 的光光照后, 达到光稳态时 *trans*-Stilbene

图 8 (a) 浓度为 $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 *trans*-Stilbene β -CD dimer 在 350 nm 光照下随光照时间变化图; (b) 浓度为 $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 *trans*-Stilbene β -CD dimer 达到光稳态后在 254 nm 光照下随光照时间变化图; (c) 浓度为 $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 *trans*-Stilbene β -CD dimer 在吸收波长 330 nm 处的光异构循环图

Figure 8 (a) UV-vis spectra variations of $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *trans*-Stilbene β -CD dimer under photoirradiation at 350 nm; (b) UV-vis spectra variations of $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *trans*-Stilbene β -CD dimer at the photostationary state under photoirradiation at 254 nm; (c) time evolution of absorbance at $\lambda = 330 \text{ nm}$ for $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *trans*-Stilbene β -CD dimer successive photo irradiations

图9 浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 聚合物 Pnipam-Ad 溶液和 $25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ *trans*-Stilbene β -CD Dimer 混合溶液的粘度及其在不同波长光照后体系粘度的变化

Figure 9 Zero-shear viscosities of $50 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ Pnipam-Ad solutions with $25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ *trans*-Stilbene β -CD Dimer at 10°C after successive light irradiation

β -CD Dimer 的含量可以达到 85%, 继续在 Pnipam-Ad 聚合物链间起到架桥及物理交联的作用, 可以使体系粘度恢复到 $9.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. 该过程可以往复多次进行, 使体系粘度可以光控来进行调节.

2.4 体系温敏性研究

聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 Pnipam 是一种典型的具有最低临界溶解温度(LCST)的聚合物, 当温度高于 LCST 时, Pnipam 由于高分子链坍塌聚集, 致使水溶液浊度发生变化. 用紫外-可见吸收光谱仪测定聚合物 Pnipam-Ad 水溶液及其与不同浓度 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 及 *cis*-Stilbene β -CD Dimer 的混合溶液在聚合物无特征吸收波长处($\lambda=500 \text{ nm}$)的光透过率随温度的变化来表征其热响应行为, 结果如图 10 所示. 测得 Pnipam-Ad 的 LCST 为 21°C , 比纯 Pnipam 的 LCST (32°C)要低, 这是因为 Pnipam-Ad 中疏水基团 Ad 的引入增加了聚合物的疏水性, 使聚合物的溶解度有所下降的缘故. 聚合物 Pnipam-Ad 的溶液中, 随着 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 或 *cis*-Stilbene β -CD Dimer 的加入, 体系的 LCST 相比于 Pnipam-Ad 的 LCST 又有了大幅下降, 结果再次表明 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 或 *cis*-Stilbene β -CD Dimer 可以在聚合物 Pnipam-Ad 链间起到物理交联的作用, 形成更大体积的聚合物线团, 使聚合物的活动性及溶解性均有所下降, 从而使其 LCST 有了大幅降低.

3 结论

通过环糊精二聚体 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 与侧链含有金刚烷基团的聚合物 Pnipam-Ad 之间的主客体识别作用构筑了一类超分子水凝胶. 由 2D NMR 及粘度

图10 聚合物 Pnipam-Ad 及聚合物 Pnipam-Ad 与 *trans*-Stilbene β -CD Dimer, *cis*-Stilbene β -CD Dimer 形成超分子缔合物后的 LCST 曲线

Figure 10 Turbidity measurements of aqueous solutions of the Pnipam-Ad and measurements of the supramolecular complexes of Pnipam-Ad with *trans*-Stilbene β -CD Dimer and *cis*-Stilbene β -CD Dimer at 10°C . $C_{\text{Pnipam-Ad}}=10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, $C_{\text{trans-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}}=1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, $2.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, $C_{\text{cis-Stilbene } \beta\text{-CD Dimer}}=5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$

法得到的结果表明, *trans*-Stilbene β -CD Dimer 与 Pnipam-Ad 间容易发生相互缔合作用, 两者的缔合程度受聚合物 Pnipam-Ad 和 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 的浓度以及 *trans*-Stilbene β -CD Dimer 光异构的影响. 另外, *trans*-Stilbene β -CD Dimer 能在聚合物 Pnipam-Ad 的链间起到物理交联的作用, 使聚合物的活动性及溶解性均有所下降, 进而使两者混合溶液的 LCST 低于纯 Pnipam 的 LCST. 该类超分子体系的亲水性及缔合强度的可控性使其在生物医药领域有潜在的应用前景.

References

- 1 Szejtli, J. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1743.
- 2 Fujita, H.; Ooya, T.; Kurisawa, M.; Mori, H.; Terano, M.; Yui, N. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 509.
- 3 Ikeda, T.; Watabe, N.; Ooya, T.; Yui, N. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1338.
- 4 Ooya, T.; Yui, N. *J. Controlled Release* **1999**, 58, 251.
- 5 Ooya, T.; Yui, N. *J. Controlled Release* **2002**, 80, 219.
- 6 Li, J.; Yang, C.; Li, H.; Wang, X.; Goh, S. H.; Ding, J.-L.; Wang, D.-Y.; Leong, K.-W. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2969.
- 7 Tokuhisa, K.; Hamada, E.; Karinaga, R.; Shimada, N.; Takeda, Y.; Kawasaki, S.; Sakurai, K. *Macromolecules* **2006**, 39, 9480.
- 8 Kataoka, T.; Kidowaki, M.; Zhao, C.; Minamikawa, T.; Shimizu, K.; Ito, J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 24377.
- 9 Yuan, R.; Shuai, X. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2008**, 46, 782.

- 10 Nakama, T.; Ooya, T.; Yui, N. *Polym. J.* **2004**, *36*, 338.
- 11 Sabadini, E.; Cosgrove, T.; Taweepreda, W. *Langmuir* **2003**, *19*, 4812.
- 12 Jing, B.; Chen, X.; Wang, X.-D.; Zhao, Y.-R.; Qiu, H.-Y. *Chem. Phys. Chem.* **2008**, *9*, 249.
- 13 Wei, H.-L.; He, J.-Y.; Sun, L.-G.; Zhu, K.-Q.; Feng, Z.-G. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 948.
- 14 Wei, H.-L.; Zhang, A.-Y.; Qian, L.-J.; Yu, H.-Q.; Hou, R.-X.; Qiu, Z.-G.; Feng, Z.-G. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2941.
- 15 Ogoshi, T.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4878.
- 16 Weickenmeier, M.; Wenz, G.; Huff, J. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 1117.
- 17 Auzely-Velty, R.; Rinaudo, M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7955.
- 18 Koppmans, C.; Ritter, H. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7418.
- 19 Kretschmann, O.; Choi, S. W.; Miyauchi, M.; Tomatsu, I.; Harada, A.; Ritter, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4361.
- 20 Zhong, N.; Byun, H. S.; Bittman, R. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2919.
- 21 Melton, L. D.; Slessor, K. N. *Carbohydr. Res.* **1971**, *18*, 29.
- 22 Ohga, K.; Takashima, Y.; Takahashi, H.; Kawaguchi, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5897.
- 23 Yamada, H.; Fujita, E.; Nishimura, S. I. *Carbohydr. Res.* **1998**, *305*, 443.
- 24 Yan, J.-L.; Liu, J.; Chen, X.; Fang, Y. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 1779 (in Chinese).
(严军林, 刘静, 陈希, 房喻, 化学学报, **2007**, *65*, 1779.)
- 25 Li, S.-J.; Wu, F.-P.; Li, M.-Z.; Wang, E.-J.; Mao, S.-Z.; Du, Y.-R. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1841 (in Chinese).
(李姝静, 吴飞鹏, 李妙贞, 王尔鉴, 毛诗珍, 杜有如, 化学学报, **2005**, *63*, 1841.)
- 26 Kuad, P.; Miyawaki, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12630.

(A1109092 Cheng, B.)