

文章编号: 1006-9941(2007)01-0067-03

β -环糊精与 NTO 钡盐复合物纳米线的制备与表征

张敏^{1,2}, 岳璞², 李剑利¹, 王民昌², 王明², 刘庆², 史真¹

(1. 西北大学化学系, 陕西西安 710069; 2. 西安近代化学研究所, 陕西西安 710065)

摘要: 利用 β -环糊精(β -CD)对 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)钡盐的分子识别能力,用溶液法制得 β -CD-(NTO)₂Ba 复合物纳米线材料,用扫描电镜(SEM)、IR、¹³C-NMR、元素分析仪和原子吸收仪对其形貌及结构进行了表征。IR、¹³C-NMR、元素分析和原子吸收仪表明, β -环糊精与 NTO 钡盐形成了 1:1 的包结复合物;扫描电镜表明,所得到的纳米线长达数厘米,其直径约 48 nm。根据实验提出了可能的包结方式。

关键词: 有机化学; β -环糊精; 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)钡盐; 分子识别; 纳米线

中图分类号: O629.9; TJ55

文献标识码: A

1 引言

β -环糊精(β -CD)是由 7 个葡萄糖单元通过 α -(1,4)糖甙键首尾连接的环状化合物,其结构类似去顶的圆锥体。葡萄糖的 2,3-位羟基位于圆柱体的大端,6-位羟基位于圆锥体的小端。圆锥体的空腔内相对疏水,而其外侧则相对亲水。它是一种很好的天然主体,可以包结合适尺寸的客体分子,环糊精(β -CD)作为主-客体化学研究中充当主体的一类最重要化合物,它与小分子、中分子有机化合物等客体形成包结复合物已被广泛使用^[1,2],并应用于医药、农药、生物化学等各个领域。

近年来,人们用环糊精对分子的识别,制得纳米管状聚集物得到科学界的普遍关注^[4-8],然而由于其形成条件苛刻,目前报道的纳米管状聚集物的小分子有 1,6-二苯基-1,3,5-己三烯(DPH)^[4,8]、2,5-二苯基-1,3,4-二噁唑(PPD)^[5]、2,5-二苯基-1,3-噁唑(PPO)^[5-7]、2-苯基-5-(4-二苯基)-1,3,4-二噁唑(PBD)^[5]、2,5-(4-,4'-二苯基)-1,3,4-二噁唑(BBD)^[5]、双喹啉(BQ)^[9]和 1,1'-(甲撑双-1,4-苯基)^[9]等。

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮钡盐((NTO)₂Ba)是优良的含能催化剂,本文利用 β -CD 对 (NTO)₂Ba 的分子识别能力,用自组装的方法合成出 β -CD-(NTO)₂Ba 的纳米线复合物。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Nicolet Nexus870 傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片); Bruker Avance500 型核磁共振仪(TMS 为内标); JSM-5800 型扫描电镜(加速电压: 10 kV); 德国 EL III 元素分析仪; SpectrAA-220FS 型原子吸收光谱仪(美国 Varian 公司),MDS-2002A 压力自控密闭微波消解仪(上海新仪公司)。

试剂: 分析纯丙酮; 二次超纯水; β -环糊精(>99%); 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮钡盐((NTO)₂Ba), 由我所自制,其高效液相色谱纯度为 99.2%。

2.2 β -CD-(NTO)₂Ba 复合物纳米线的制备

分别称取适量的 β -CD(主体),用超纯水配成 $1.80 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液;称取适量的 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮钡盐(客体)用超纯水配成 $1.80 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液。分别取 25 mL 的上述溶液,放在 100 mL 的平底烧瓶里,在 30 °C 下激烈搅拌 24 h,过滤除去生成的白色固体,在常温下自然挥干,即可在烧瓶底部得到纳米线复合物。

3 结果与讨论

3.1 β -CD 与 (NTO)₂Ba 复合物的纳米线的¹³C-NMR 及元素分析

(NTO)₂Ba(DMSO): ¹³C-NMR δ : 159.97, 165.24; β -CD(DMSO) ¹³C-NMR δ : 59.57(C-6), 71.66(C-2), 72.02(C-5), 72.69(C-3), 81.16(C-4), 101.57(C-1); β -CD-(NTO)₂Ba 纳米线的¹³C-NMR(DMSO): 30.65, 35.66, 59.78(C-6), 71.90(C-2), 72.29(C-5), 72.91(C-3), 81.41(C-4), 101.81(C-1), 162.19。

收稿日期: 2006-03-15; 修回日期: 2006-08-14

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20472067)资助项目

作者简介: 张敏(1973-),男,博士,从事超分子化学研究。

e-mail: zhangmin0801@126.com

从¹³C-NMR可以看出,当只有(NTO)₂Ba时,其C谱有两条谱线;而形成纳米线时,只发现162.19一条谱线且化学位移有很大变化,而β-CD的化学位移几乎都向低场移动0.25,从而说明β-CD与(NTO)₂Ba存在超分子间相互作用。

元素分析(%): C₄₆H₇₂N₈O₄₁Ba 计算值 C 36.11, H 4.71, N 7.32; 实测值 C 36.03, H 4.73, N 7.28; 该纳米线复合物经原子吸收仪分析 Ba 的含量为8.96%, 计算值为 8.97%; 元素分析及原子吸收仪分析表明 β-CD与(NTO)₂Ba 形成 1:1 的超分子化合物。

3.2 β-CD 与(NTO)₂Ba 复合物的纳米管线的红外分析

β-CD、(NTO)₂Ba、β-CD 与(NTO)₂Ba 复合物的 IR 图见图 1。

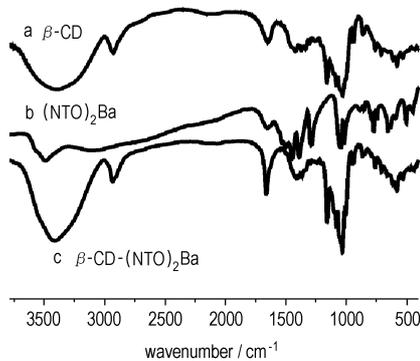


图 1 β-CD 与(NTO)₂Ba 复合物的 IR 图

Fig. 1 IR spectra of the inclusion complex of β-CD with (NTO)₂Ba

由图 1 可知,当无 β-CD 存在时(曲线 b), (NTO)₂Ba 的 IR 特征吸收峰分别为 1652, 1445, 1386, 1296, 1284, 771, 653 cm⁻¹, 且吸收峰特别强; 当有 β-CD 存在时(曲线 c), (NTO)₂Ba 的 IR 特征吸收峰移至 1660 cm⁻¹, 向长波处移动 8 cm⁻¹, 而 1445, 1386, 1296, 1284, 771, 653 cm⁻¹ 等处的特别吸收峰已很弱; 这充分说明 β-CD 与 (NTO)₂Ba 存在作用力, 使得 (NTO)₂Ba 硝基、羰基的吸收峰从低波数分别移到高

波数, 由 IR 的虎克定律^[10] $\bar{\nu} = \frac{2}{2\pi C} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ (C、μ 均为常数) 可知, 只有硝基、羰基中 N—O 和 C=O 的力常数 K 变化, 会导致硝基、羰基的伸缩振动的变化。β-CD 与 (NTO)₂Ba 的作用力可能有: 分子间的氢键、范德华、偶极-偶极作用力。由于分子间的氢键、偶极-偶极作用力只能导致硝基、羰基中 N—O 和 C=O 的力常数变小, 硝基、羰基的伸缩振动应向低波数移动; 而

在 β-CD 存在时, (NTO)₂Ba 的 IR 特征吸收峰的吸收波长从 1652 cm⁻¹ 移至 1660 cm⁻¹, 向长波处移动 8 cm⁻¹, 该现象的出现只有 (NTO)₂Ba 的硝基、羰基被包结在 β-CD 相对疏水的空腔内, β-CD 的空腔对 (NTO)₂Ba 的硝基有屏蔽作用, 净结果犹如硝基、羰基中 N—O 和 C=O 的力常数 K 增大, 从而使硝基、羰基的振动的吸收频率向高波数移动, 因此推测 (NTO)₂Ba 盐被包结在 β-CD 的空腔内。

3.3 β-CD 与(NTO)₂Ba 复合物的纳米管线的形貌分析

图 2 为 β-CD 与 (NTO)₂Ba 复合物纳米线的 SEM 形貌像。由图 2 可知, 该复合物的纳米线晶型很好、并沿同一个方向生长即 [001] 晶向生长、其直径约为 48 nm、长度可长达数厘米。

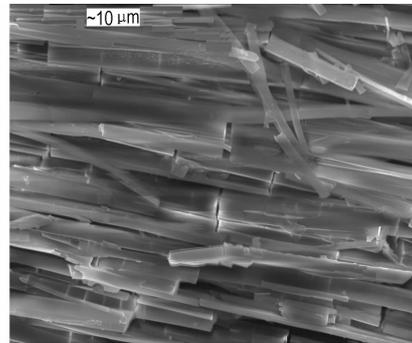


图 2 β-CD 与(NTO)₂Ba 复合物的 SEM 图

Fig. 2 SEM photograph of the inclusion complex of β-CD with (NTO)₂Ba

3.4 β-CD 与(NTO)₂Ba 复合物的包结机理研究

众所周知 β-CD 分子空腔的内直径为 0.65 nm^[11], NTO 分子的 3D 图见图 3。

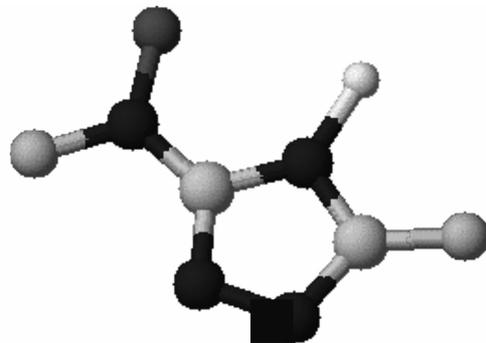


图 3 NTO 分子的 3D 图

Fig. 3 3D structural picture of NTO molecule

由图 3 可知, NTO 分子最长的直径为 0.60 nm, 比 β-CD 分子空腔的内直径 0.65 nm 小, 因此 β-CD 完全可以包结 (NTO)₂Ba。

由 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据可知, $(\text{NTO})_2\text{Ba}$ 与 $\beta\text{-CD}$ 形成包结复合物; 从 SEM 形貌像(见图 2)可以看出该包结复合物为纳米线, 说明该包结复合物为线性超分子; 由元素分析可知, $(\text{NTO})_2\text{Ba}$ 与 $\beta\text{-CD}$ 形成 1:1 的包结复合物; 故 $(\text{NTO})_2\text{Ba}$ 与 $\beta\text{-CD}$ 的可能包结行为如图 4 所示。

为了验证上述纳米线并非是 $(\text{NTO})_2\text{Ba}$ 或 $\beta\text{-CD}$ 自身形成的, 作者们在上述试验的条件下还分别作了 $(\text{NTO})_2\text{Ba}$ 、 $\beta\text{-CD}$ 的溶液与上述复合物的对比试验, 研究发现, 单独的 $(\text{NTO})_2\text{Ba}$ 或 $\beta\text{-CD}$ 的溶液并不形成上述纳米线。

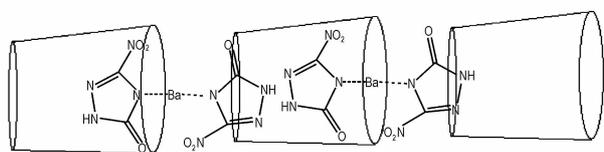


图 4 $(\text{NTO})_2\text{Ba}$ 与 $\beta\text{-CD}$ 的可能包结行为示意图
Fig. 4 Sketch map of probable inclusion behaviors of $(\text{NTO})_2\text{Ba}$ with $\beta\text{-CD}$

4 结 论

β -环糊精可与 $(\text{NTO})_2\text{Ba}$ 形成包结复合物, 利用该性质合成了一种 $\beta\text{-CD}-(\text{NTO})_2\text{Ba}$ 的纳米线, 该纳米线未见报道。该材料的研制成功有望用在推进剂的催化能力、可控催化及可控燃烧上, 由于 $(\text{NTO})_2\text{Ba}$ 是离子化合物, 因此同时也可能用在一些纳米导电器件上。

参考文献:

- [1] Javier Ramirez, Seonghee Ahn, Gabriela Grigorean, et al. Evidence for the formation of gas-phase inclusion complexes with cyclodextrins and

amino acids[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 6884 - 6890.

- [2] YING Cheng, David M. Hercules. Measurement of chiral complexes of cyclodextrins and amino acids by electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry[J]. *J Mass Spectrom*, 2001, 36: 834 - 836.
- [3] WANG Jun, CHEN Qian-wang, ZENG Chuan, et al. Magnetic-field-induced growth of single-crystalline Fe_3O_4 nanowires[J]. *Adv Mater*, 2004, 16: 137 - 140.
- [4] LI Guang, Linda B McGown. Molecular nanotube aggregates of beta- and gamma- cyclodextrins linked by diphenylhexatrienes[J]. *Science*, 1994, 264: 249 - 251.
- [5] Rezik A Agbaria, David Gill. Extended 2,5-diphenyloxazole- γ -cyclodextrin aggregates emitting 2,5-diphenyloxazole excimer fluorescence [J]. *J Phys Chem*, 1988, 92: 1052 - 1055.
- [6] Kimberly A Agnew, Tracy D McCarley, Rezik A Agbaria, et al. Phase transition pattern of 2,5-diphenyloxazole/ γ -cyclodextrin ($\text{PPO}/\gamma\text{-CD}$) self-assembly aggregates [J]. *J Photochem Photobio A: Chem*, 1995, 91(3): 205 - 210.
- [7] Rezik A Agbaria, David Gil. Non-covalent polymers of oxadiazole derivatives induced by γ -cyclodextrin in aqueous solution-fluorescence study [J]. *J Photochem Photobio A: Chem*, 1994, 78(2): 161 - 167.
- [8] Pistolis G, Angelos Malliaris. Nanotube formation between cyclodextrins and 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene [J]. *J Phys Chem*, 1996, 100: 15562 - 15568.
- [9] ZHANG Chun-fang, SHEN Xing-hai, GAO Hong-cheng. Study on the formation of cyclodextrin nanotube by fluorescence and anisotropy measurements [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2003, 23(2): 217 - 220 (in Chinese).
- 张春芬, 沈兴海, 高宏成. 稳态荧光及各向异性方法研究环糊精纳米管的生成 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2003, 23(2): 217 - 220.
- [10] 宁永成. 有机化合物与有机结构光谱学 [M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [11] Martin E M Del Valle. Cyclodextrins and their uses: A review [J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39: 1033 - 1046.

Preparation and Characterization of a Novel Nanotube of $\beta\text{-CD}$ with $(\text{NTO})_2\text{Ba}$

ZHANG Min^{1,2}, YUE Pu², LI Jian-li¹, WANG Ming-chang², WANG Ming², LIU Qing², SHI Zhen¹

(1. Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Novel nanotubes of $\beta\text{-CD}$ with barium 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onate ($(\text{NTO})_2\text{Ba}$) were prepared using $\beta\text{-CD}$ recognition of $(\text{NTO})_2\text{Ba}$. The morphology and structure were characterized by IR, $^{13}\text{C-NMR}$, elemental analysis, flame atomic absorption spectrometry and SEM. The results show that (1) the molar ratio of $\beta\text{-CD}$ and $(\text{NTO})_2\text{Ba}$ of inclusion compound is 1:1; (2) the nanotubes are trigonal lattice with the diameter of about 48 nm and the length of about a few centimeters, and grow along [001] axis; (3) the mechanism of the inclusion compound is presumed.

Key words: organic chemistry; β -cyclodextrin; barium 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onate; molecular recognition; nanotube