

# 基于主客体作用的多重刺激响应型超分子水凝胶的制备及性能

严军林, 刘 静, 陈 希, 房 喻

(陕西师范大学化学与材料科学学院, 应用表面与胶体化学教育部重点实验室, 西安 710062)

**摘要** 利用单-6-脱氧-6-氨基- $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CDNH<sub>2</sub>)与双二茂铁亚甲基丁二胺季铵盐(FBI)之间的主-客体作用制备了一种性能特异的超分子水凝胶, 该水凝胶具有显著的热可逆性和 pH 刺激响应性, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 的引入导致凝胶液化, 体系的颜色也由淡黄色转变为墨绿色. 扫描电镜结果表明, 在凝胶中胶凝剂  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 和 FBI 结合组成以带状纤维为特征的三维网络结构. <sup>1</sup>H NMR, FTIR, XRD 以及循环伏安等表征结果表明, FBI 与  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 间的主客体包结作用和  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 分子间的氢键作用是凝胶形成并能稳定存在的主要原因.

**关键词** 超分子结构;  $\beta$ -环糊精; 二茂铁; 凝胶

**中图分类号** O648.17

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2008)01-0124-06

除了传统的合成化学手段外, 依据超分子化学原理设计搭建新型超分子结构已成为化学工作者日益重视的创造新物质的新途径<sup>[1~4]</sup>. 与化学凝胶不同的是超分子凝胶中的网络结构依靠胶凝剂分子间氢键、 $\pi$ - $\pi$  堆积、疏水作用和静电作用等弱相互作用维系. 这种结构上的差异使得化学凝胶和超分子凝胶在受到外场作用时会表现出完全不同的性质. 例如, 在搅拌、泵送和晃动等剪切作用下, 两类凝胶虽然都可因为其中网络结构遭到破坏而发生相分离或相转变, 对于化学凝胶, 这种破坏一旦发生, 就不能逆转, 而超分子凝胶则有可能因剪切作用的去除而逐渐恢复. 超分子凝胶所具有的这种刺激响应性使其在控制释放、组织培养、温和分离、分子材料模板合成、凝胶推进剂制备、信息储存与感知等方面表现出巨大的应用潜力<sup>[5~7]</sup>. 除此之外, 超分子凝胶又与其它凝胶类似, 胶凝剂含量仅占 2.5% 甚至更低, 这使以其为介质, 在研究分子识别、开展化学反应及合成新型分子材料等方面具有很大的优势. 因此对超分子凝胶的研究受到了人们越来越多的关注<sup>[8,9]</sup>.

作为主客体化学的第二代主体分子, 环糊精(Cyclodextrin, CD)以其外亲水, 内疏水, 能选择性地结合多种有机、无机以及生物分子形成主客体包结物的独特性质而备受关注<sup>[10~12]</sup>. 这种主-客体之间的相互作用不仅受客体尺寸、极性和电性等自身因素的影响, 而且也受体系的温度、pH、介质极性以及场效应等外界因素的影响<sup>[4]</sup>. 因此, 可以通过选择客体或改变环境条件等方式调节基于这种相互作用的超分子结构, 从而控制材料的性能, 实现特定的功能. 自 Harada 等<sup>[13]</sup>报道  $\alpha$ -CD 与聚乙二醇的主客体相互作用以来, 利用 CD 与水溶性高分子间的主客体作用设计制备超分子水凝胶已有许多报道<sup>[14~17]</sup>. Tomatsu 等<sup>[18]</sup>利用顺反结构偶氮苯与  $\alpha$ -CD 的包结强度不同, 将其引入侧基修饰具有十二烷基的聚丙烯酸与  $\alpha$ -CD 的水凝胶体系中, 使得该体系获得了光刺激响应性. 这些基于主客体作用的凝胶体系大多数具有比较好的生物相容性, 因而有望在药物缓释等生物医学领域获得应用.

尽管 CD 不具有电活性, 但其可以和某些尺寸匹配的氧化还原活性客体形成主客体包结物<sup>[19~23]</sup>. 基于此, Castro 等<sup>[24]</sup>设计制备了末端带有二茂铁(Ferrocene, Fc)基的树枝状化合物, 研究了其与  $\beta$ -CD 的相互作用, 发现在适当条件下, 两者可以组装成为具有复杂结构的高分子量、可溶性超分子包结物, 但这种结构的形成与破坏可受电化学控制. Chen 等<sup>[25]</sup>将 Fc 组装到了碳纳米管表面, 利用  $\beta$ -CD 与 Fc 的主客体作用制备了电化学控制的分子开关.

收稿日期: 2007-07-19.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20773083)和教育部科研项目(批准号: 20040718001, 306015)资助.

联系人简介: 房 喻, 男, 博士, 教授, 主要从事胶体与界面化学、光物理技术与应用. E-mail: yfang@snnu.edu.cn

本文报道以单-6-脱氧-6-氨基- $\beta$ -环糊精 [ $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 结构见图 1(A)] 和双二茂铁亚甲基丁二胺的季铵盐 [FBI 结构见图 1(B)] 两种小分子间的主-客体作用为基础, 搭建对化学氧化、pH 和温度等多重敏感的超分子水凝胶的研究结果.

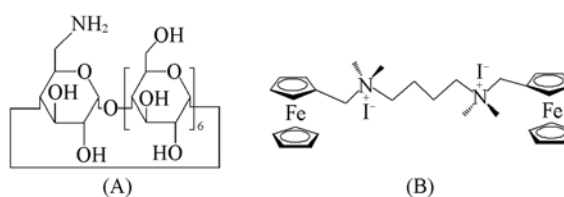


Fig. 1 Structures of  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> (A) and FBI (B)

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

二茂铁(湖南湘中精细化学品厂)、*N,N*-二甲基甲酰胺(天津科密欧化学试剂开发中心)、三氯氧磷(中国亭新化工试剂厂)、碘甲烷(北京化学试剂公司)、无水碳酸钾、无水碳酸钠、无水氯化钙、无水硫酸镁、甲苯、正己烷、浓氨水和丙酮(西安化学试剂厂)均为分析纯试剂, 未经纯化直接使用; 氯化铝锂(天津市道福化工新技术开发有限公司)纯度为 97%, 未经纯化直接使用; 乙腈(中国医药集团化学试剂有限公司)、二氯甲烷、三氯甲烷、无水乙醇、乙醚、甲醇、四氢呋喃、乙酸乙酯(西安化学试剂厂)均为分析纯试剂, 经纯化后使用;  $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)(西北有色金属研究院)为分析纯试剂, 用水重结晶后使用; 实验用水均经离子交换, 再经二次蒸馏纯化.

Bruker AV 300 超导核磁共振仪(TMS 为内标, 瑞士); Elementar Analysen Systeme GmbH VarioEL 元素分析仪(德国元素分析系统公司); D/Max-3c 型 X 射线粉末衍射仪(日本, Rigaku); Quanta 200 环境扫描电镜(荷兰 Philips-FEI 公司); Bruker Equinox 55 傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片, 德国); Electrochemical Analyzer System Bas 100B 综合电化学分析仪(美国); 差示扫描量热分析仪(Q1000 DSC + LNCS + FACS Q600SDT, 美国 TA 公司); 冷冻干燥机(德国, CHRIST).

### 1.2 实验过程

1.2.1 测定条件与方法 循环伏安测试采用三电极系统: Ag/AgCl 电极(饱和 KCl)为参比电极, 铂电极为对电极, 玻碳电极为工作电极(GCE, 直径 3 mm, 表面积 7.125 mm<sup>2</sup>). 测试前将 GCE 用  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3  $\mu$ m) 抛光, 于二次水中超声清洗, 以 50 mmol/L NaCl 为支持电解质, 扫描速度 50 mV/s. 具体测定过程如下: 配制 10 mL 含 32 mg FBI 的 NaCl (0.25 mol/L) 水溶液, 然后取 2 mL 加入到含有 36 mg  $\beta$ -CD 或 36 mg  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 的 10 mL 容量瓶中, 用二次水定容. 另以同样方法配制不含  $\beta$ -CD 或  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 的 FBI 水溶液, 将其作为对比样, 溶液配制好后, 静置过夜再进行循环伏安测定.

以类似的方法配制两份各 0.5 mL 的 FBI 的 D<sub>2</sub>O 溶液(3 mmol/L), 分别在其中加入 3.6 mg  $\beta$ -CD 或 3.6 mg  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub>, 于室温放置过夜, 进行 <sup>1</sup>H NMR 测定.

称取 2.5 mg  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub>, 将其加入到 5 mL 三氯甲烷中, 超声处理使其溶解, 将此溶液逐滴滴加到 KBr 片上, 吹干后进行红外光谱测定. 测定凝胶样品的红外光谱时, 首先将样品冷冻干燥, 然后将干燥产物与 KBr 一起研磨, 压片后进行红外光谱测定.

1.2.2 FBI 和  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 的制备 分别参照文献[26]的方法合成双二茂铁亚甲基丁二胺(Fc<sub>2</sub>B), 产品经 <sup>1</sup>H NMR, FTIR 和元素分析表征. 根据文献[27,28]的方法, 将 0.69 g (5 mmol) 无水碳酸钾和 0.48 g (1 mmol) Fc<sub>2</sub>B 溶于 20 mL 乙腈中, 向其中滴加 0.31 mL (5 mmol) 碘甲烷, 于室温反应 10 h 后, 将反应混合物逐滴滴入到 200 mL 乙醚中, 析出黄色沉淀, 静置后倾出乙醚, 沉淀用无水乙醇重结晶, 得到黄色晶体(合成路线见图 2). <sup>1</sup>H NMR(D<sub>2</sub>O 300 MHz),  $\delta$ : 1.64(s, 4H), 2.77(s, 12H), 3.03(s, 4H), 4.15(s, 10H), 4.28(s, 4H), 4.32(s, 4H), 4.36(s, 4H). FTIR(KBr),  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3090, 2956. C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 元素分析计算值(%): C 45.23, H 5.28, N 3.52; 实测值(%): C 44.60, H 4.70, N 3.36. 显然 <sup>1</sup>H NMR, FTIR 和元素分析结果均表明合成化合物的组成和结构与预期一致.

单-6-脱氧-6- $\beta$ -环糊精对甲苯磺酸酯( $\beta$ -CD<sub>6</sub>OTs)和  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 分别按文献[29,30]的方法合成, <sup>1</sup>H NMR, FTIR 和元素分析结果均表明产物组成与预期一致.

1.2.3 凝胶的制备 将 31.8 mg FBI 和 93.4 mg  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 加入到 0.5 mL 水中, 微热使其溶解, 将此溶液转入密封的小试剂瓶中, 静置过夜后即可得到水凝胶.

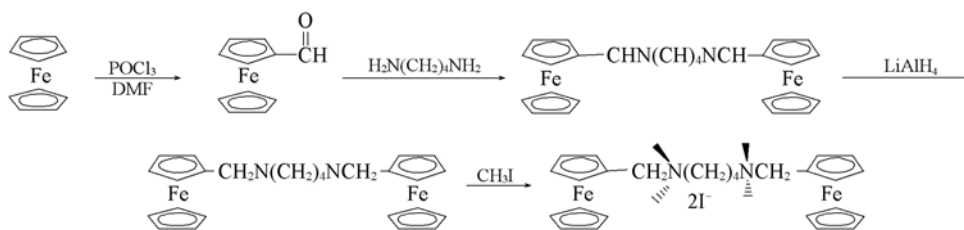


Fig. 2 Schematic diagram for the preparation of FBI

## 2 结果与讨论

### 2.1 凝胶的刺激响应性及其显微结构

图 3(A) 为  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 与 FBI 作用所形成的水凝胶的照片, 很显然, 该凝胶呈黄色不透明状. 实验发现将图 3(A) 中的水凝胶加热可使体系从凝胶态转变为溶液态 [ 图 3(B) ], 冷却后体系又恢复为凝胶态. 此过程可重复多次, 表明实验所制备的水凝胶具有很好的热可逆性. 在氮气气氛条件下, 向图 3(A) 的水凝胶中通入干燥的 HCl 气体, 发现水凝胶逐渐转化为黄绿色溶液 [ 见图 3(C) ], 同样条件下, 向此黄绿色溶液中通入干燥氨气, 体系又转化为凝胶态. 考虑到 HCl 可使  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 的伯氨基质子化, 氨气的引入可以中和质子, 使  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 的伯氨基重新游离, 因此, 可以认为  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 的伯氨基在体系胶凝化过程中发挥了重要作用. 将与 FBI 等摩尔的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 固体小心置于凝胶上方, 发现立刻有墨绿色液体出现, 轻轻摇动后体系从凝胶态转变为墨绿色悬浊液 [ 图 3(D) ]. 根据文献 [ 18, 19 ] 报道, 还原态的 Fc 能与  $\beta$ -CD 形成稳定的包结物, 而氧化态的 Fc 则不能, 由此可见, Fc 与  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 间的主客体包结作用也在该体系胶凝化过程中发挥了重要作用. 同样向图 3(D) 的溶液中加入与 FBI 等物质的量的 SnCl<sub>2</sub> 后, 体系颜色转化为橙黄色, 但凝胶态无法恢复, 原因可能与体系的离子强度的增强有关. 上述结果说明实验所得水凝胶具有多重刺激响应性, 属于典型的超分子水凝胶.

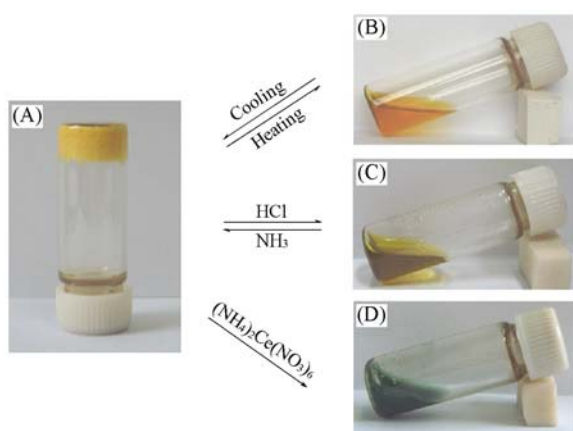


Fig. 3 Pictures of the hydrogel (A), the heated sample (B), the protonated sample (C) and the oxidized sample (D), as well as the relationship between them

由经冷冻干燥所得凝胶样品的扫描电镜 (SEM) 照片 (图 4) 可看出, 在该凝胶中, 固形物  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 与 FBI 堆积形成典型的具有明显节点的网状结构 [ 图 4(A) ], 组成网络的结构单元是宽度薄厚相对均一, 长度可达上百微米的带状纤维 [ 图 4(B) ].

2.2 FBI 与  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 的主客体包结作用

#### 2.2.1 <sup>1</sup>H NMR 谱

图 5 为 FBI 中 Fc 基的 <sup>1</sup>H NMR 谱图, 其中谱线 a 为 FBI 体系, 谱线 b 为 FBI- $\beta$ -CD 体系, 谱线 c 为 FBI- $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 体系. 可以看出, 谱线 a 中 Fc 基上 3 组氢信号分别位于  $\delta$  4.17, 4.34 和 4.39 处, 而谱线 c 中相应的 3 组信号分别偏移至  $\delta$  4.26, 4.53 和 4.55 处. 根据文献 [ 31, 32 ] 报道, 当 Fc 和  $\beta$ -CD 发生主客体作用时, Fc 基上氢的化学位移会移向低场, 据此, 可判断在  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 和 FBI 体系中, Fc 基与  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 形成了包结物. 为了进一步证实这一推论, 研究了 FBI 和自由态  $\beta$ -CD 共存体系中 Fc 的 <sup>1</sup>H NMR 谱, 发现在该体系中 Fc 基上氢的化学位移也分别偏移至  $\delta$  4.24, 4.46 和 4.51 处, 考虑到水溶液中 Fc 与自由态  $\beta$ -CD 之间存在主客体作用早已被人们所证实 [ 24 ], 据此可以认

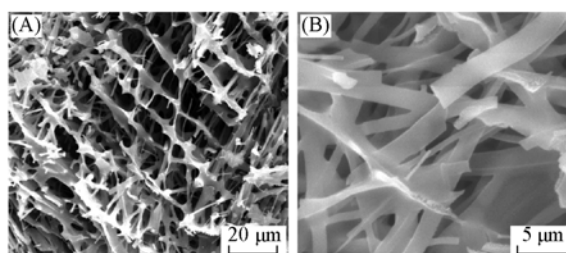


Fig. 4 SEM images of  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub>-FBI hydrogel

(A) Network structure; (B) enlarged aggregate structure.

为,  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub>与 FBI 之间确实发生了主客体包结作用. 这一结论还得到了电化学研究结果的证实.

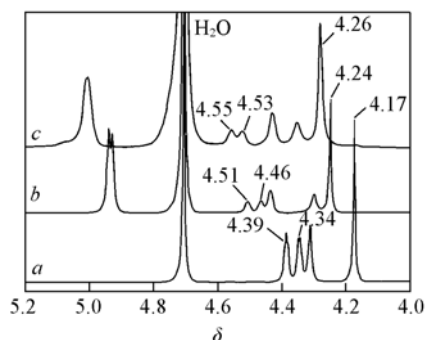


Fig. 5 <sup>1</sup>H NMR spectra of the ferrocenyl moiety of FBI(a), FBI- $\beta$ -CD(b) and FBI- $\beta$ -CDNH<sub>2</sub>(c)

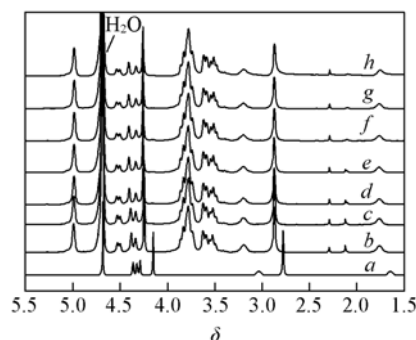


Fig. 6 <sup>1</sup>H NMR spectra of FBI(a) and  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub>-FBI(b-h: 1, 3, 6, 10, 24, 26, 30 h)

图6所示为 FBI(5.3 mg)和  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub>(15.6 mg)的 D<sub>2</sub>O(0.5 mL)溶液的时间分辨 <sup>1</sup>H NMR 谱. 从图6可以看出, 在考察时间(1~30 h)内 FBI 的特征 <sup>1</sup>H NMR 峰没有发生显著变化, 但与仅包含 FBI 的对照体系相比较(参见图6), 该组特征峰的化学位移却发生了显著的变化, 与凝胶形成速度相比较,  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub>与 FBI 的主客体包结是一个相对较快的过程. 仔细观察图6还可以发现, 化学位移为4.44处的信号随时间推移向低场稍有移动, 考虑到该信号来自于 Fc 的  $\alpha$ -H, 因此可以认为在包结作用发生后, 包结物的结构尚未达到最稳态, 仍然有一个持续的不断调整的趋稳过程.

2.2.2 循环伏安法 图7曲线 a~c 分别为 FBI, FBI +  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 和 FBI +  $\beta$ -CD 体系的循环伏安图. 图7中的氧化还原峰分别对应 Fc 基的氧化还原过程, 从图7曲线 b, c 中可明显看到 0.467~0.388 V 间的氧化电流减小, 氧化电位正移, 与文献[18,27]报道结果一致. 此外,  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 或  $\beta$ -CD 的引入并未引起 FBI 氧化还原峰的分裂, 这一结果说明 FBI 中的两个 Fc 基团同时被  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 或  $\beta$ -CD 所包结. X 射线衍射分析结果同样支持 FBI 与  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 之间发生了主客体相互作用这一结论.

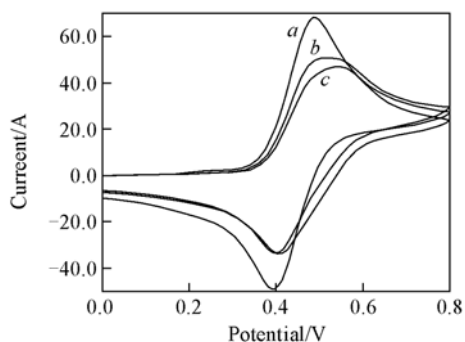


Fig. 7 Cyclic voltammograms of FBI(a), FBI- $\beta$ -CDNH<sub>2</sub>(b) and FBI +  $\beta$ -CD(c) systems

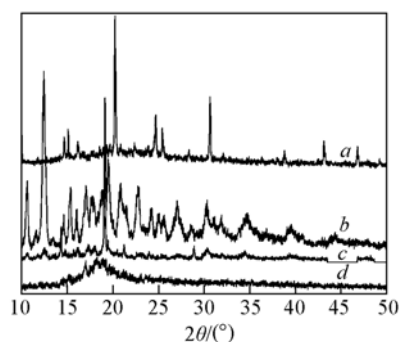


Fig. 8 XRD patterns of FBI(a),  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub>(b), physical mixture of FBI and  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub>(c) and xerogel(d)

2.2.3 X 射线粉末衍射分析 图8为 FBI,  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub>, FBI 与  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 的机械混合物以及 FBI 与  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 包结物的 X 射线粉末衍射图. 从图8可以看出, 机械混合物(图8谱线 c)仍然具有明显的晶体衍射特征, 而干凝胶(图8谱线 d)的 X 射线衍射图则不同, 晶体结构所特有的尖锐衍射峰完全消失. 这是因为 FBI 和  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 虽然都有晶体结构特征, 但当它与  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 发生作用形成包结物后, 原来的晶体特征消失, 从而出现完全不同于 FBI 和  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 的简单混合物的衍射图. 这再次表明, 在凝胶中确实存在 FBI 与  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 之间的主体包结物.

2.3.4 分子间氢键的形成 理论计算和实验结果均表明, CD 分子可因其所携带羟基间的氢键作用而发生缔合作用, 形成超分子聚集体. 红外光谱是确证氢键形成的有效手段, 当氨基或羟基参与氢键形成时, 其特征红外吸收峰会变宽, 峰位置也会向低波数移动. 图9谱线 b~j 为不同浓度  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 的红外光谱, 图9谱线 j 中 3436 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰是  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 上 O—H 和 N—H 的振动吸收叠加的结果, 可

以看出,随着  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 的浓度增大(从谱线  $j$  到  $b$ ),该振动吸收峰逐渐变宽,而且峰的位置从 3436  $\text{cm}^{-1}$  移动到 3304  $\text{cm}^{-1}$ ,说明  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 中的 O—H 和 N—H 很可能参与了氢键形成. 作为对比,图 9 谱线  $a$  给出了干凝胶的红外光谱,很显然,在干凝胶中该吸收峰出现在 3378  $\text{cm}^{-1}$  处,较之 3436  $\text{cm}^{-1}$  峰值向低波数偏移. 考虑到干凝胶中的 CD 分子应该处于缔合态,因此可以推断,在  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 溶液中,随着其浓度的增加,该吸收峰的宽化以及位置的偏移均表明  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 确实参与了氢键形成. 位于 1300 ~ 1450  $\text{cm}^{-1}$  之间的 O—H 和 1600  $\text{cm}^{-1}$  左右的 N—H 的面内变形振动的精细结构特征弱化或消失,这进一步佐证了此结论.

实验发现,虽然 FBI 与  $\beta$ -CD 之间可以发生主客体包结作用,但这种作用的发生并不能使水胶凝胶化. 由此可见, $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 中的一NH<sub>2</sub> 在体系胶凝化过程中发挥了重要作用,这得到 HCl 和 NH<sub>3</sub> 效应研究结果的支持. 当在凝胶中通入干燥的 HCl 气体时,体系由凝胶态转化为溶胶态,反之,在该溶胶中通入 NH<sub>3</sub> 后,体系又由溶胶态转化为凝胶态[参见图 3(A)和(C)]. 此效应可以理解为,HCl 的引入导致  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 中—NH<sub>2</sub> 的质子化,从而使—NH<sub>2</sub> 的碱性降低,氢键形成能力降低,维持凝胶态的胶凝剂缔合结构被破坏,使得凝胶态转化为溶胶态. 相反,NH<sub>3</sub> 的引入又使得  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 中的氨基重新游离出来,分子间氢键恢复,重新形成凝胶.

根据凝胶的显微结构,结合其中存在主客体作用和氢键作用,可以将凝胶形成的过程理解为:首先 FBI 与  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 快速作用形成包结物(FBI- $\beta$ -CDNH<sub>2</sub>),而后该包结物通过氨基参与的氢键作用聚集成二聚体、三聚体乃至包含更多 FBI- $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> 的“低聚物”. 这些“低聚物”依靠氢键作用再聚集成“高聚物”、带状结构,乃至相互交缠的网状结构,形成凝胶(图 10).

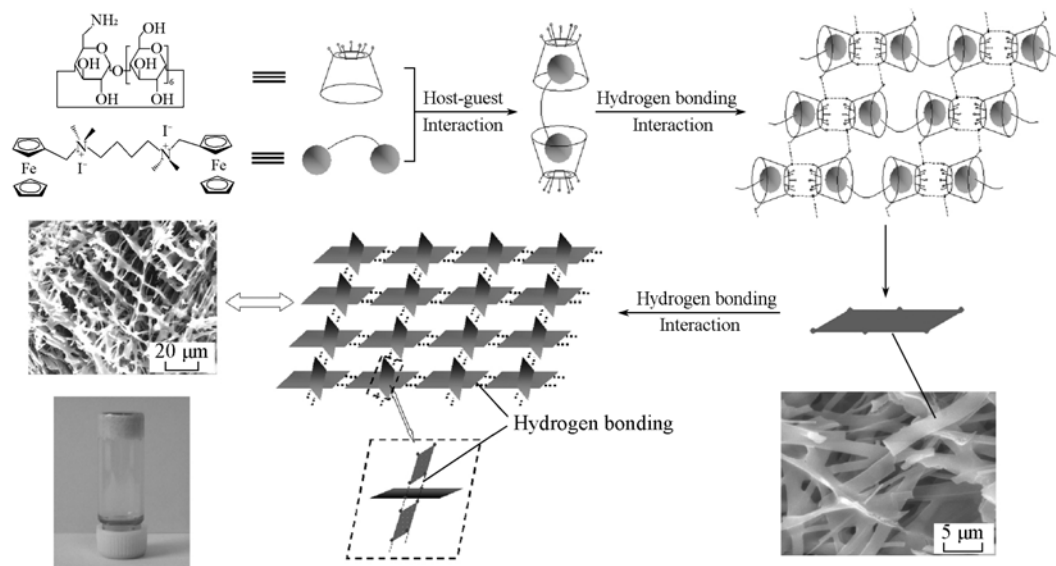


Fig. 10 Schematic diagrams for the formation of the supramolecular hydrogel

## 参 考 文 献

- [1] Ohga K., Takashima Y., Takahashi H., *et al.*. *Macromolecules* [J], 2005, **38**(14): 5897—5904
- [2] Takahashi H., Takashima Y., Yamaguchi H., *et al.*. *Org. Chem.* [J], 2006, **71**(13): 4878—4883
- [3] Balzani V., Credi A., Venturi M.; Translated by TIAN He(田禾), WANG Li-Min(王利民). *Molecular Devices and Machines* (分子器件与分子机器) [M], Beijing: Chemical Industry Press, 2005
- [4] LIU Yu(刘育), YOU Chang-Cheng(尤长城), ZHANG Heng-Yi(张衡益). *Supramolecular Chemistry — Molecular Recognition and*

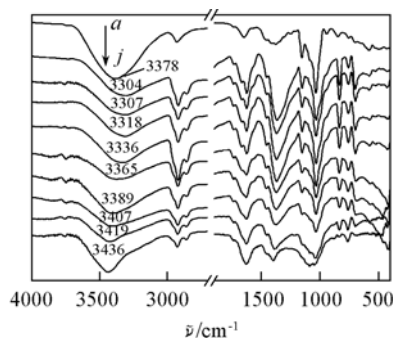


Fig. 9 FTIR spectra of the FBI +  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> xerogel ( $a$ ) and  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> at different concentrations ( $b$ — $j$ )

Concentration of  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> decreases gradually from  $b$  to  $j$ .

- Assembly of Synthetic Receptors(超分子化学——合成受体分子识别与组装)[M], Tianjin: Nankai University Press, 2001: 167—306
- [ 5 ] Tamaru S. , Takeuchi M. , Sano M. , *et al.* . *Angew. Chem. Int. Ed.* [J] , 2002 , **41** : 853—856
- [ 6 ] Xue P. C. , Lu R. , Huang Y. , *et al.* . *Langmuir*[J] , 2004 , **20** : 6470—6475
- [ 7 ] Fang Y. , Bai C. L. , Zhang Y. . *Chem. Commun.* [J] , 2004 : 804—805
- [ 8 ] Li Y. G. , Liu K. Q. , Liu J. , *et al.* . *Langmuir*[J] , 2006 , **22** : 7016—7020
- [ 9 ] Das D. , Dasgupta A. , Roy S. , *et al.* . *Chem. Eur. J.* [J] , 2006 , **12** : 5068—5074
- [ 10 ] Nepogodiev S. A. , Stoddart J. F. . *Chem. Rev.* [J] , 1998 , **98** : 1959—1976
- [ 11 ] LIU Yu(刘育) , YOU Chang-Cheng(尤长城) . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J] , 2002 , **23**(4) : 591—597
- [ 12 ] KANG Shu(康澍) , CHEN Yong(陈涌) , SHI Jun(史珺) , *et al.* . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J] , 2007 , **28**(3) , 458—461
- [ 13 ] Harada A. , Kamachi M. . *Macromolecules*[J] , 1990 , **23**(10) : 2821—2823
- [ 14 ] Sabadini E. , Cosgrove T. . *Langmuir*[J] , 2003 , **19**(23) : 9680—9683
- [ 15 ] Li J. , Li X. , Zhou Z. H. , *et al.* . *Macromolecules*[J] , 2001 , **34** : 7236—7237
- [ 16 ] Charlot A. , Auzely-velty R. . *Macromolecules*[J] , 2007 , **40**(4) : 1147—1158
- [ 17 ] Choi H. S. , Ooya T. , Huh K. M. , *et al.* . *Biomacromolecules*[J] , 2005 , **6** : 1200—1204
- [ 18 ] Tomatsu I. , Hashizume A. , Harada A. . *Macromolecules*[J] , 2005 , **38**(12) : 5223—5227
- [ 19 ] Matsue T. , Evans D. H. , Osa T. , *et al.* . *J. Am. Chem. Soc.* [J] , 1985 , **107** : 3411—3417
- [ 20 ] Harada A. , Takahashi S. . *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* [J] , 1984 , **10** : 645—646
- [ 21 ] Thiem H. J. , Brandl M. , Breslow R. . *J. Am. Chem. Soc.* [J] , 1988 , **110** : 8612—8616
- [ 22 ] Isnin R. , Salam C. , Kaifer A. E. . *J. Org. Chem.* [J] , 1991 , **56** : 35—41
- [ 23 ] Godnez L. A. , Patel S. , Criss C. M. , *et al.* . *J. Phys. Chem.* [J] , 1995 , **99** : 17449—17455
- [ 24 ] Castro R. , Cuadrado I. , Alonso B. , *et al.* . *J. Am. Chem. Soc.* [J] , 1997 , **119** : 5760—5761
- [ 25 ] Chen Y. F. , Banerjee I. A. , Yu L. , *et al.* . *Langmuir*[J] , 2004 , **20**(20) : 8409—8413
- [ 26 ] Neuse E. W. , Meirim M. G. , Bolm N. F. . *Organometallics*[J] , 1988 , **7** : 2562—2565
- [ 27 ] Jensen K. H. , Hanson J. E. . *Chem. Mater.* [J] , 2002 , **14** : 918—923
- [ 28 ] Alvarez J. , Ren T. , Kaifer A. E. . *Organometallics*[J] , 2001 , **20** : 3543—3549
- [ 29 ] Cabrer P. R. , Parrilla E. A. , Mejjide F. , *et al.* . *Langmuir*[J] , 1999 , **15** : 5489—5495
- [ 30 ] Yanagioka M. , Kurita H. , Yamaguchi T. , *et al.* . *Ind. Eng. Chem. Res.* [J] , 2003 , **42** : 380—385
- [ 31 ] Liu J. , Alvarez J. , Ong W. , *et al.* . *J. Am. Chem. Soc.* [J] , 2001 , **123** : 11148—11154
- [ 32 ] Godfnez L. A. , Patel S. , Criss C. M. , *et al.* . *J. Phys. Chem.* [J] , 1995 , **99** : 17449—17455

## Preparation and Properties of a Novel Multiple Responsive Supramolecular Hydrogel Based on Host-Guest Interaction

YAN Jun-Lin, LIU Jing, CHEN Xi, FANG Yu\*

(Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

**Abstract** A novel supramolecular hydrogel was prepared by utilizing the host-guest interaction between 6-deoxy-6-amino- $\beta$ -cyclodextrin( $\beta$ -CDNH<sub>2</sub>) and *N,N'*-bis(ferrocenyl-methylene) diaminobutane (FBI) in an aqueous phase. The phase state of the hydrogel is sensitive to the changes of temperature and pH. Furthermore, introduction of a chemical oxidant, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, resulted in dissolution of the gel, and correspondingly the color of the system changed from light yellow to dark green. SEM measurements reveal that the network structure of the hydrogel is characterized by belt-like fibers. It is the fibers that intertwine into 3-dimensional networks. <sup>1</sup>H NMR, FTIR, CV, and XRD studies demonstrate that the host-guest interaction between FBI and  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub>, and the intermolecular hydrogen bonding between  $\beta$ -CDNH<sub>2</sub> are the main driving forces for the formation of the gel.

**Keywords** Supramolecular structure;  $\beta$ -Cyclodextrin; Ferrocene; Gel

(Ed. : V, I)