

一种基于胆固醇的荧光小分子胶凝剂的合成及其胶凝行为

晏妮, 杨美妮, 刘凯强, 房喻

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

摘要 合成并表征了一种含7-硝基苯并-2-氧杂-1,3-二唑基(7-Nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol-4-yl)的胆固醇衍生物(NBD-C), 考察了其在30种溶剂中的胶凝行为. 实验结果表明, NBD-C对乙腈具有很强的胶凝作用, 且该凝胶体系具有显著的剪切触变性. 对凝胶的显微分析发现, 在不同溶剂中, NBD-C具有不同的聚集结构. 红外光谱(FTIR)、核磁共振光谱(^1H NMR)和荧光光谱研究结果表明, 除了胆固醇的范德华堆积作用之外, 分子间氢键作用也是该化合物聚集的重要驱动力.

关键词 超分子凝胶; 荧光胶凝剂; 胆固醇; 剪切触变性

中图分类号 O641.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)08-1651-07

超分子凝胶主要是指有机小分子化合物(小分子有机胶凝剂, LMOGs)通过分子间弱相互作用形成三维网络结构, 将溶剂固定于其中所形成的一种介于固体与液体之间的物质形态^[1]. 这些弱相互作用包括静电作用、氢键作用、疏水相互作用、 π - π 堆积、范德华力和偶极-偶极相互作用等. 正是由于这些弱相互作用, 决定了超分子凝胶与传统的化学凝胶和高分子凝胶的不同, 它往往具有良好的热可逆性, 微观和介观尺度上的高分散性以及对于化学物质、剪切作用和光电效应等刺激的响应性^[2,3], 因此在药物输运与缓释、敏感器件、智能推进剂、温和纯化与分离等方面表现出巨大的应用潜力, 从而受到人们日益广泛的关注^[4-6].

胆甾类化合物由于具有刚性骨架、多手性中心以及分子间强的范德华堆积作用等特点, 一直是超分子凝胶化学研究的热点^[7]. 若以A代表芳香基, 以S代表胆甾基, L代表连接臂, 则从结构上分, 已有报道的胆甾类LMOGs主要包含LS, ALS, A(LS)₂等几种类型. 其中以ALS型较为常见, 改变ALS型结构中任一部分均可以有效地调控胶凝剂分子在溶剂中的簇集行为, 从而调整其胶凝行为和凝胶性能. 众所周知, 多环芳烃类化合物通常具有荧光活性, 因此将其引入到胆甾类衍生物中, 有可能得到胆甾类荧光活性LMOGs. 利用内源荧光活性测定还有可能监测胶凝剂分子簇集过程, 进而了解超分子凝胶形成的分子机制. Weiss等^[8]制备了含蒽基的ALS型胆固醇衍生物, 通过研究其正戊醇凝胶和晶体的紫外-可见吸收和荧光光谱, 明确了在凝胶中胶凝剂分子呈现J-型堆积. Whitten等^[9]将二苯乙烯与胆固醇结合, 设计合成了4种胆固醇衍生物. 通过比较这些化合物在溶液和凝胶中的荧光光谱, 认为二苯乙烯基在凝胶态时以二聚体或更大的簇集体方式存在. 7-硝基苯并-2-氧杂-1,3-二唑基(NBD, 7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol-4-yl)具有很高的荧光量子产率, 是一种常见的对介质极性敏感的荧光标记物, 作为极性探针^[10-12]和膜探针^[11,13,14]广泛应用于生命科学领域. 考虑到以NBD为结构单元的LMOGs尚未见文献报道, 以及其所具有的芳环结构特征和胆固醇的强烈自簇集趋势, 我们尝试将NBD与胆固醇结合, 得到一种荧光活性LMOG. 本文报道了这种荧光活性胆固醇型LMOG的合成、表征及其对常见溶剂的胶凝行为和凝胶结构与性能.

收稿日期: 2009-03-30.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20674048, 20773083)资助.

联系人简介: 房喻, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事胶体与界面化学及光物理技术应用研究.

E-mail: yfang@snnu.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

胆固醇(A. R. 级, 国药集团化学试剂有限公司); 4-氯-7-硝基苯并-2-氧杂-1,3-二唑(4-Chloro-7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazole, NBD-Cl, 99%, Lancaster)、Boc-甘氨酸、*N,N*-二环己基碳酰亚胺(DCC)和4-*N,N*-二甲氨基吡啶(DMAP)均为分析纯, 未经纯化直接使用; 实验用溶剂均为国药集团化学试剂有限公司产分析纯试剂, 其中二氯甲烷、三氯甲烷、正己烷和苯经无水 CaCl_2 干燥后蒸馏, 三乙胺经 KOH 干燥后蒸馏, 甲醇经蒸馏后使用, 四氢呋喃经钠丝回流后蒸馏, 浓硫酸和盐酸未经处理直接使用; 实验用水均为经二次蒸馏的去离子水。

Equinox 55 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司), KBr 压片; Avance 300 型超导核磁共振仪(瑞士 Bruker), TMS 为内标; Vario EL III 型元素分析仪(德国元素分析系统公司); Edinburgh FLS 920 单光子计数时间分辨荧光光谱仪(英国 Edinburgh 仪器公司); AR-G2 流变仪(美国 TA 公司); Quanta 200 环境扫描电镜(荷兰 Philips-FEI 公司); ALPHA1-2 型冷冻干燥机(德国 Christ 公司); D/Max-3c 型全自动 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司)。

1.2 实验过程

1.2.1 胶凝剂的合成与表征 甘氨酸胆固醇酯按照文献[3]方法合成, 合成路线见图 1。化合物 7-硝基苯并-2-氧杂-1,3-二唑基(7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol-4-yl)的胆固醇衍生物(NBD-C)为新化合物, 参照文献[15]方法合成。具体方法: 将 0.45 g(1 mmol) 甘氨酸胆固醇酯溶于 50 mL 四氢呋喃中, 缓慢滴入到 30 mL 含 0.2 g(1 mmol) NBD-Cl 和 0.14 mL(1 mmol) 三乙胺的四氢呋喃溶液中, 回流, 滴加完毕后继续回流, 用薄层色谱(TLC)跟踪反应。反应完成后过滤, 滤液经减压蒸馏, 所得固体用四氢呋喃/苯(体积比 1:20)进行柱层析, 收集产品减压蒸馏得到砖红色固体, 真空干燥得到纯产品 NBD-C, 产率为 65%。 $^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{Me}_4\text{Si}$, 300 MHz), δ_{H} : 8.48~8.51(d, 1H, H-Ar), 6.72(s, 1H, NH), 6.11~6.14(d, 1H, H-Ar), 5.42(s, 1H, alkenyl), 4.80(m, 1H, oxycyclohexyl), 4.23(s, 2H, NHCH_2CO), 2.38~2.41(d, 2H, CH_2), 0.68~2.00(42H, m, cholesteryl protons)。FTIR, $\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3357(NH), 2940(CH), 1741(C=O, —O), 1625(C=C), 1581(NH, bending), 1210(—C—O)。化合物 NBD-C 的分子式为 $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_5$, 元素分析结果(% , 计算值): C 69.10(69.28); H 8.19(8.31); N 9.45(9.23)。

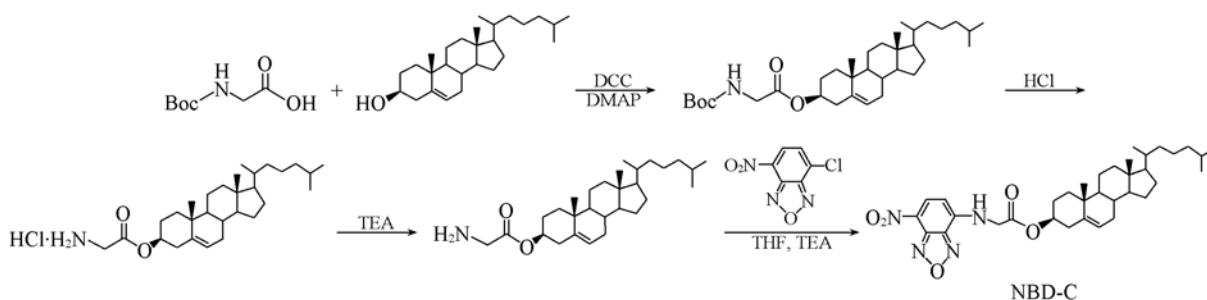


Fig. 1 Synthesis of compound NBD-C

1.2.2 胶凝实验 将 0.025 g 样品与 1 mL 溶剂置于具塞玻璃瓶(10 mm × 60 mm)中, 密封, 加热使固体溶解, 室温静置自然冷却。加热过程中固体不溶记为 I; 加热溶解, 冷却过程中析出沉淀记为 P; 冷却过程中析出晶体记为 R; 冷却过程中形成凝胶记为 G; 冷却过程中部分形成凝胶记为 PG; 冷却至室温仍为溶液记为 S。

1.2.3 溶胶-凝胶相转变温度(T_{gel})的测定 采用观察法测定 T_{gel} 。将内置一定量凝胶的密封玻璃瓶、温度计和玻璃棒固定, 温度计水银球位于凝胶中部, 缓慢加热水浴, 保持升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 仔细观察, 当凝胶恰好完全变为溶液时的温度即为 T_{gel} , 重复 3 次取平均值。

1.2.4 结构测定 以扫描电子显微镜(SEM)法观察凝胶的形貌, 加速电压为 15 kV, 扫描电流为 10 mA。取少量凝胶样品经液氮速冻后冷冻干燥, 喷金进行 SEM 测定。固态 NBD-C 的 FTIR 光谱经 KBr 压

片法测定;凝胶样品的 FTIR 光谱测定则是首先将凝胶样品涂于 KBr 片上再进行测定;NBD-C 的溶液样品测定是先将溶液滴到 KBr 片上,再进行光谱测定.¹H NMR 谱的测定以氘代氯仿为溶剂,TMS 作内标.X 射线衍射(XRD)谱图在 D/Max-3c 全自动 X 射线衍射仪上测试,将凝胶样品置于矩形样品池中,冷冻干燥得干凝胶,Cu K α 射线($\lambda = 0.1541$ nm),扫描速率为 1 $^\circ$ /min.

1.2.5 流变学性质测定 采用 AR-G2 流变仪测定浓度为 0.5% (w/v) 的 NBD-C/乙腈凝胶的流变学性质.采用平行板转子($d = 20$ mm),转子与平板间距为 1.000 mm,控制平板温度为 25 $^\circ$ C,并采用防挥发盖防止溶剂挥发.应力扫描:测定 0.5% NBD-C/乙腈凝胶的储能模量(G')和损耗模量(G'')随剪切力的变化曲线.在线性范围内, G' 和 G'' 不受剪切力变化的影响,并且反映未被扰动的网络结构的性质.测试条件:转子的摆动频率 0.1 Hz,以剪切应力为变量,变量范围 0.01 ~ 1000 Pa.频率扫描:测定 0.5% NBD-C/乙腈凝胶的 G' 和 G'' 随剪切频率的变化曲线.测试条件:固定应力,以频率为变量,变量范围 0.1 ~ 100 Hz,控制剪切应力为 3 Pa(线性范围内).时间扫描:测定 0.5% NBD-C/乙腈凝胶的 G' 和 G'' 随剪切时间的变化曲线.先用 80 Pa 的剪切力扰动新制备的凝胶 2 min,撤去外力,随即施加 0.5 Pa 的扰动力,监测在此条件下凝胶的 G' , G'' 随时间的变化趋势.测试条件:转子的摆动频率 0.1 Hz,以时间为变量.

2 结果与讨论

2.1 胶凝行为

表 1 列出化合物 NBD-C 在 30 种常见溶剂中的胶凝实验结果.从表 1 可以看出,化合物 NBD-C 不溶于水及醇类等高极性溶剂,也不能溶于乙醚、四氯化碳、正己烷等低极性溶剂,但可以使乙腈和 DMSO 快速胶凝,通常在加热溶解后,静置不足 1 min 即可以使这两种溶剂完全胶凝,并且凝胶的储存稳定性很好,放置 4 个月仍未见分相.胶凝实验还表明,NBD-C/乙腈体系的最低胶凝浓度(MGC)为 0.25%,即 1 个 NBD-C 分子可以固定大约 4671 个乙腈分子,可以说化合物 NBD-C 是乙腈的高效胶凝剂,而 NBD-C 对 DMSO 的胶凝能力一般,MGC 为 1.25%,且在此最低胶凝浓度下凝胶只可稳定存在数小时.

Table 1 Gelation properties of NBD-C in various solvents*

Solvent	Result	Solvent	Result	Solvent	Result	Solvent	Result	Solvent	Result	Solvent	Result
Methanol	I	1-Hexanol	P	H ₂ O	I	<i>n</i> -Hexane	I	CHCl ₃	S	TEA	S
Ethanol	I	1-Heptanol	P	Acetone	P	<i>n</i> -Heptane	I	CHCl ₄	I	DMF	S
1-Propanol	P	1-Octanol	P	Benzene	S	<i>n</i> -Octane	I	THF	S	DMSO	G
1-Butanol	P	1-Nonanol	P	Toluene	S	<i>n</i> -Nonane	I	Acetic ether	S	Acetonitrile	G
1-Pentanol	P	1-Decanol	P	Cyclohexane	I	CH ₂ Cl ₂	S	Pyridine	S	Ethyl ether	I

* Mass concentration of NBD-C: 2.5%. I: insoluble; S: soluble; P: precipitation; G: gel.

化合物 NBD-C 还可以使某些含乙腈的混合溶剂胶凝(表 2).实验表明,一定量乙腈的存在是凝胶形成的必要条件.此外,另一种溶剂还要对 NBD-C 具有适当的溶解度.根据这一结果,可以认为乙腈分子参与了胶凝剂三维网络结构的形成,并对这种网络结构在凝胶中的稳定存在发挥作用.而另一种溶剂则可能主要存在于“远离”胶凝剂网络结构的“自由”溶剂中.类似的情况在其它胆固醇衍生物作为胶凝剂的混合溶剂胶凝行为研究中也报道^[16].

Table 2 Gelation properties of NBD-C in some mixed solvents containing acetonitrile

Solvent mixed with acetonitrile	Gelation Property	MGC (%)	Minimum acetonitrile ratio necessary for gel formation (volume fraction, %)
Methanol	—	—	—
Ethanol	—	—	—
1-Propanol	—	—	—
1-Butanol	G	2.5	40
1-Pentanol	—	—	—
Acetone	G	1.25	25

与文献[7]报道的 ALS 型胆固醇类胶凝剂的胶凝能力相比,本文报道的 NBD-C 对常见溶剂的胶凝能力不太突出,这可以通过溶解-聚集平衡来理解.众所周知,凝胶存在的基础是胶凝剂在其中形成了贯穿整个体系的三维网络堆积结构,这是胶凝剂在该溶剂中溶解和沉淀平衡的结果.在给定溶剂中,

胶凝剂聚集能力太强,必将导致体系分相,同样溶解能力太强也会影响维系凝胶的胶凝剂三维网络结构的稳定存在.很显然,本文报道的胶凝剂主要是由于聚集能力偏强,溶解能力不够,从而影响了其胶凝能力.因此,通过结构改造,例如加长 L 长度或引入侧链,且使加长部分或者侧链不含类似氢键等方法促使胶凝剂分子间缔合的结构,有可能提高此类胶凝剂的胶凝能力.

2.2 凝胶微观形貌

为了考察凝胶微观形貌,通过 SEM 考察了不同凝胶体系中胶凝剂分子的聚集体结构.图 2 分别为 NBD-C 干凝胶的 SEM 照片.从图 2 可以看出,NBD-C 在乙腈中先形成类似鱼网的纤维网状结构[图 2(A)],当浓度增加至 1.0% 时,网络更加密集,且开始出现直径小于 $1\ \mu\text{m}$ 的小球状聚集体[图 2(B)],浓度继续增加至 2.5% 时,网络结构变得不均匀,纤维也随之变粗,且有断裂发生,网络上的小球大小趋于均一,直径增加到 $1\ \mu\text{m}$ [图 2(C)].与在乙腈中的聚集情况类似,在 DMSO 中,NBD-C 也是形成夹杂小球的纤维状网络结构,但小球与网络更加融为一体[图 2(D)].由此可见,凝胶中胶凝剂的聚集结构除了取决于胶凝剂分子自身的结构,也与其和溶剂分子之间的相互作用密切相关.

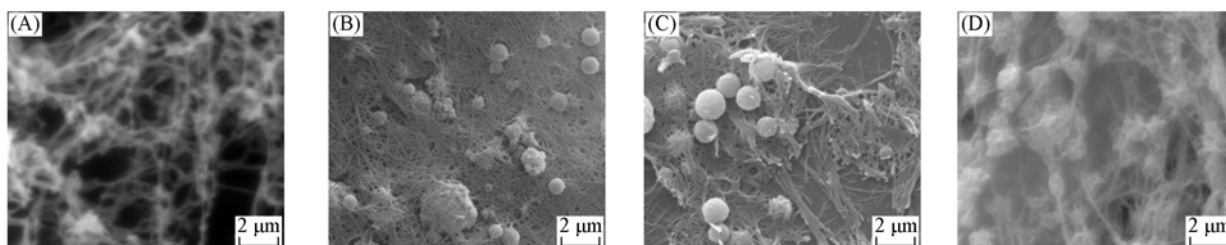


Fig. 2 SEM images of the xerogels formed from different solvents

(A) 0.5% NBD-C/acetone; (B) 1.5% NBD-C/acetone; (C) 2.5% NBD-C/acetone; (D) 2.5% NBD-C/DMSO.

2.3 凝胶的刺激响应性

NBD-C 与乙腈和 DMSO 形成的凝胶都具有热可逆性,即加热后为溶液,冷却后成为凝胶. NBD-C/乙腈体系虽然不可以室温成胶,但凝胶一旦形成,则获得了显著的剪切触变性.即以一定的剪切力作用于凝胶,可以导致凝胶的液化,而剪切力去除后数秒钟内,凝胶态即可恢复.这一过程可以重复数次,且胶凝剂浓度小至 0.5% 时,体系依然具有这种刺激响应性.需要特别指出的是,以加热-冷却循环法获得的凝胶具有室温可逆剪切触变性的体系极其稀少^[17~19].为此,本文重点研究了这一体系的室温流变学行为,实验体系为 0.5% NBD-C/乙腈凝胶.图 3 分别给出了该体系的储能模量(G')、损耗模量(G'')随剪切应力、频率以及时间的变化曲线.由图 3(A)可以看出,当剪切力较小时, G' 远大于 G'' ,并且 G' 和 G'' 几乎不随剪切力的增大而变化,体系表现出弹性特征,当剪切力增大到 28 Pa 后, G' 和 G'' 随着剪切力的增大而逐渐减小,表明凝胶体系的网络结构已被部分破坏.据此,可以认为该凝胶体系的屈服应力为 28 Pa,线性范围为 $\sigma < 28\ \text{Pa}$ ^[19,20].

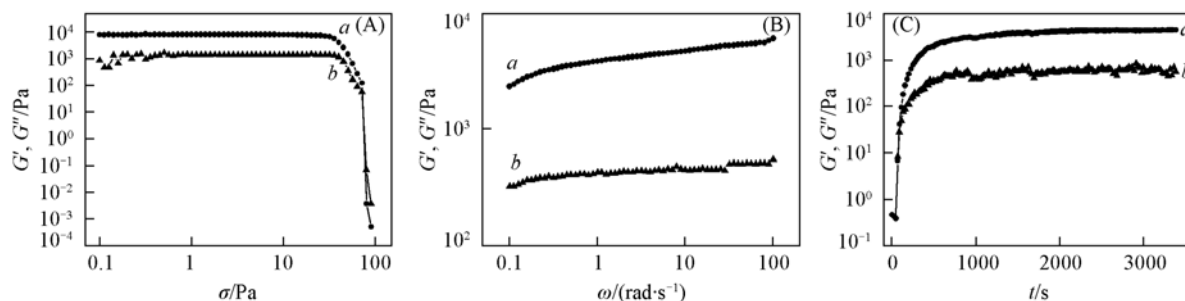


Fig. 3 Evolution of G' (a) and G'' (b) as a function of the applied shear stress (A) the frequency (B) and the time (C)

为了考察凝胶体系对剪切作用的耐受能力,选择线性范围内较小的剪切力(如 3 Pa)对体系进行了频率扫描,结果示于图 3(B).从图 3(B)可以看出,当频率为 0.1 rad/s 时,体系的 G' 和 G'' 分别为 2310 和 324.7 Pa,频率增大到 100 rad/s, G' 和 G'' 分别为 6018 和 548 Pa,在此过程中, G' 始终远远大于 G'' ,

体系表现出显著的弹性特征,说明该凝胶对外力具有很好的耐受能力^[21,22].

为了考察凝胶的触变性和恢复性,用 80 Pa 的剪切力扰动新制备的凝胶 2 min,随即撤去外力并监测凝胶的 G' 和 G'' 随时间的变化,结果如图 3(C) 所示.为了防止机械力过大影响凝胶的恢复,此时扰动力仅为 0.5 Pa.从图 3(C) 可以看出, $t < 113$ s 时,体系的 $G' < G''$,说明凝胶已经被初始的剪切力破坏,体系表现出黏性特征.当 $t = 158$ s 后, $G' > G''$,表明体系的弹性特征已经恢复,且在几分钟后强度可恢复到原始凝胶的 70% 左右,表明这一体系虽然只有通过加热冷却才可以成胶,但在室温下,具有显著的剪切触变性^[18,20].

2.4 凝胶形成机理

2.4.1 FTIR 表征 红外光谱是考察凝胶中是否存在氢键的一种重要手段^[23,24]. NBD-C 在不同状态下的红外光谱示于图 4. 图 4 谱线 *a*, *b* 分别对应于 NBD-C/氯仿溶液(10 mmol/L)以及 NBD-C/乙腈干凝胶的 FTIR 光谱.在图 4 谱线 *a* 中,3371 和 1576 cm^{-1} 分别对应 N—H 的伸缩振动和弯曲振动的特征吸收,而在谱线 *b* 中,这两组峰分别移动至 3357 和 1581 cm^{-1} ,表明体系中存在氢键相互作用^[25].

2.4.2 ^1H NMR 表征 ^1H NMR 也是证实分子间氢键形成的有效方法.以 NBD-C/ CDCl_3 溶液为样品,测试了 NBD-C 的 ^1H NMR 谱图对温度和浓度的依赖性.图 5(A) 为 10.0% NBD-C/ CDCl_3 溶液的变温核磁谱.从图 5(A) 可以看出,在 298 K 时, N—H 质子的化学位移为 6.84,当温度升高到 318 K 时,该信号移至 6.74,而其它质子的化学位移基本没有变化,表明 N—H 参与了氢键形成.图 5(B) 为 298 K 时,不同浓度 NBD-C/ CDCl_3 的核磁图谱.当 NBD-C 的浓度从 1.0% 增加到 10.0% 时, N—H 质子的化学位移从 6.70 移至 6.84,再一次证实了上述结论^[26],而且表明所述氢键作用发生在胶凝剂分子之间.

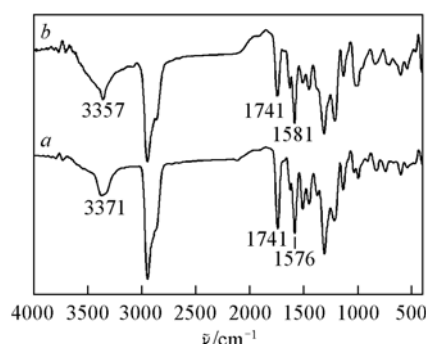


Fig. 4 FTIR spectra of NBD-C in CHCl_3 (solution, *a*) and NBD-C in acetonitrile (xerogel, *b*)

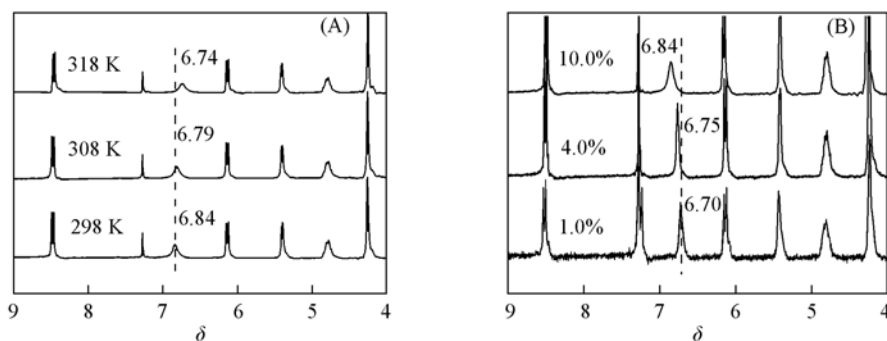


Fig. 5 Partial ^1H NMR spectra of NBD-C (10%) in CDCl_3 at different temperatures(A) and concentrations(B)

总之,核磁和红外研究结果均表明胶凝剂分子中的亚胺基参与了分子间氢键的形成,即分子间氢键是凝胶网络结构形成的重要驱动力之一.

2.5 荧光性质

图 6 给出了 NBD-C/乙腈体系稀溶液态和凝胶态的荧光光谱.在紫外灯下观察可以发现, NBD-C/乙腈稀溶液态和凝胶态的颜色稍有不同,前者呈现亮黄绿色,而后者颜色较暗.从图 7 可以看出, 1×10^{-5} mol/L 的稀溶液在 521 nm 附近有一发射峰,随胶凝剂浓度增加到 5×10^{-3} mol/L (体系已经凝胶) 时,该发射峰窄化,并红移至 543 nm 附近,说明 NBD-C 分子因聚集而使其微环境极性变大^[10-12].为了进一步验证此结论,测定了不同浓度下 NBD-C/乙腈体系的荧光光谱,结果示于图 7.

由于浓度为 5×10^{-3} mol/L 的 NBD-C/乙腈凝胶的凝胶-溶胶相转变温度(T_{gel})为 55 $^{\circ}\text{C}$,为了保证

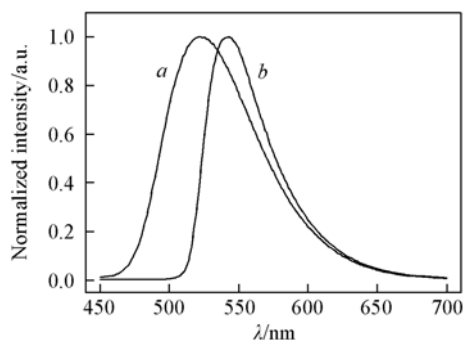


Fig. 6 Normalized emission spectra of NBD-CF in dilute acetonitrile solution (a) and acetonitrile gel (b) ($\lambda_{\text{ex}} = 367 \text{ nm}$)

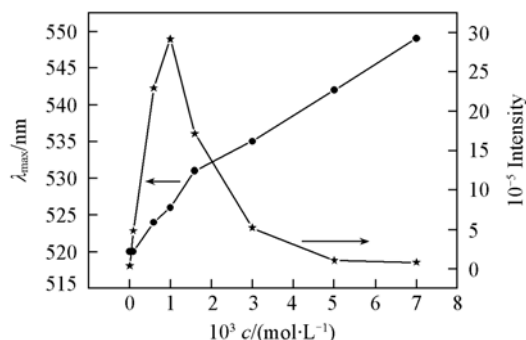


Fig. 7 Maximum fluorescence emission wavelength and intensity of NBD-C/acetoneitrile solution of variable concentrations determined at $60 \text{ }^\circ\text{C}$ and with 367 nm as the excitation wavelength

测试过程中各样品体系均为溶液态, 将样品池温度控制在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$. 由图 7 可以看出, $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 NBD-C/乙腈稀溶液的荧光强度较弱, 最大发射波长为 520 nm , 随着浓度增大, 荧光强度逐渐增强, 最大发射波长也逐渐红移. 当浓度达到 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 体系荧光强度达到最大, 最大发射波长移至 526 nm . 继续增大浓度, 体系荧光强度不增反降, 但最大发射波长继续红移. 当浓度达到 $7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, 最大发射波长红移至 549 nm , 此时荧光已经变得很弱. 体系荧光强度对胶凝剂浓度的依赖性可以理解为, 在浓度很小时, NBD-C 分子之间碰撞几率小, 荧光自猝灭基本不发生, 因此, 体系荧光强度随着荧光分子浓度增加而增大. 当胶凝剂浓度继续增加时, 胶凝剂分子开始簇集, NBD-C 的局部浓度急剧增加, 荧光自猝灭也开始变得严重, 体系荧光变弱. 至于荧光光谱红移则是 NBD 微环境极性发生变化的自然结果^[14], 这也是 NBD 可以作为荧光探针使用的原因. 考虑到 NBD 在生命科学中的应用^[11,13,14], 以及胆固醇对细胞膜的特异亲和作用^[7], 可以预期本文合成的小分子胶凝剂也可以作为膜探针使用.

2.6 X 射线衍射分析

由 XRD 谱图可以推测出凝胶中胶凝剂分子的簇集方式和簇集有序度, 进而有可能推测出胶凝剂聚集结构中胶凝剂分子的排布方式^[27,28]. 图 8 为 NBD-C/乙腈干凝胶的 XRD 谱图, 图 8 中出现的 3 个衍射峰对应的 d 值分别为 $2.90, 1.00, 0.74 \text{ nm}$, 比值约为 $1:1/3:1/4$, 符合片层结构 d 值之间的比例规律, 说明在此聚集结构中, 胶凝剂分子以片层方式排列, 层间距约为 2.90 nm ^[28], 需要说明的是此值与胶凝剂分子的分子动力学模拟长度接近.

3 结 论

将具有荧光活性的 NBD 基与胆固醇结合, 设计合成了一种新颖的荧光小分子胶凝剂 NBD-C. 胶凝行为研究结果表明, 该化合物对乙腈有很强的胶凝能力, 在密闭条件下, 所形成的凝胶保存 4 个月仍不分相. 流变学研究结果发现, NBD-C/乙腈凝胶具有突出的室温可逆剪切触变性. 特别是当胶凝剂浓度降低至 0.5% 时, 这一性质仍然得以保留. FTIR 和 $^1\text{H NMR}$ 分析表明, 胶凝剂分子之间的氢键作用是维系胶凝剂聚集结构, 推动凝胶形成的主要驱动力. NBD-C 也可以使 DMSO 成胶, 但成胶能力和凝胶稳定性稍显不足. 此外, NBD-C 还可以使含乙腈的部分混合溶剂胶凝.

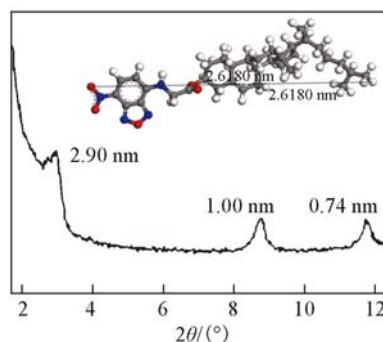


Fig. 8 X-ray diffraction profiles of NBD-C/acetoneitrile xerogel

参 考 文 献

[1] Friggeri A., Gronwald O., Van Bommel K. J. C., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, 124(36): 10754—10758

- [2] YAN Jun-Lin(严军林), LIU Jing(刘静), CHEN Xi(陈希), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2008, **29**(1): 124—129
- [3] Li Y. G., Liu K. Q., Liu J., *et al.*. Langmuir[J], 2006, **22**(16): 7016—7020
- [4] Abdallah D. J., Weiss R. G.. Adv. Mater. [J], 2000, **12**(17): 1237—1247
- [5] Van Bommel K. J. C., Friggeri A., Shinkai S.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2003, **42**(9): 980—999
- [6] Jung J. H., John G., Masuda M., *et al.*. Langmuir[J], 2001, **17**: 7229—7232
- [7] Žinic M., Vögtle F., Fages F.. Top. Curr. Chem. [J], 2005, **256**: 39—76
- [8] Lu L. D., Cocker M. T., Bachman R. E., *et al.*. Langmuir[J], 2000, **16**: 20—34
- [9] Geiger C., Stanescu M., Chen L. H., *et al.*. Langmuir[J], 1999, **15**: 2241—2245
- [10] Fery-Forgues S., Fayet J. P., Lopez A.. J. Photoch. Photobio. A[J], 1993, **70**(3): 229—243
- [11] Mazères S., Schram V., Tocanne J. F., *et al.*. Biophys. J. [J], 1996, **71**(1): 327—335
- [12] Saha S., Samanta A.. J. Phys. Chem. A [J]. 1998, **102**: 7903—7912
- [13] Chattopadhyay A.. Chem. Phys. Lipids[J], 1990, **53**(1): 1—15
- [14] Lakowicz J. R.. Principles of Fluorescence Spectroscopy[M], New York: Plenum Press, 1986: 195—196, 268—270
- [15] Maria A., Marcuz S., Montolli M., *et al.*. Langmuir[J], 2005, **21**: 9314—9321
- [16] Li Y. G., Fang Y., Liu J., *et al.*. J. Chin. Chem. Soc. [J], 2006, **53**(2): 359—366
- [17] Brinksma J., Feringa B. L., Kellogg R. M., *et al.*. Langmuir[J], 2000, **16**(24): 9249—9255
- [18] Weng W. G., Beck J. B., Jamieson A. M., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2006, **128**(35): 11663—11672
- [19] Lescanne M., Grondin P., d'Alo A., *et al.*. Langmuir[J], 2004, **20**(8): 3032—3041
- [20] Peng J. X., Liu K. Q., Liu J., *et al.*. Langmuir[J], 2008, **24**: 2992—3000
- [21] Sawant P. D., Liu X. Y.. Chem. Mater. [J], 2002, **14**: 3793—3798
- [22] Page M. G., Gregory G., Warr G. G.. J. Phys. Chem. B [J], 2004, **108**: 16983—16989
- [23] Xue P., Lu R., Huan Y., *et al.*. Langmuir[J], 2004, **20**(15): 6470—6475
- [24] Bao C. Y., Lu R., Jin M., *et al.*. Chem. Eur. J. [J], 2006, **12**(12): 3287—3294
- [25] Yamada N., Imai T., Koyama E.. Langmuir[J], 2001, **17**(4): 961—963
- [26] Tsou C. C., Sun S. S.. Org. Lett. [J], 2006, **8**: 387—390
- [27] Ostuni E., Kamaras P., Weiss R. G.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 1996, **35**(12): 1324—1326
- [28] Xue M., Liu K. Q., Peng J. X., *et al.*. J. Colloid Interface Sci. [J], 2008, **327**: 94—101

Synthesis and Gelation Behavior of a Fluorescent Active Low-Molecular Mass Organic Gelator Based on Cholesterol

YAN Ni, YANG Mei-Ni, LIU Kai-Qiang, FANG Yu*

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

Abstract A new 7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol-4-yl-appended cholesterol derivative (NBD-C) was synthesized and characterized, and its gelation ability was evaluated in 30 solvents. It was found that NBD-C is an efficient gelator of acetonitrile, and the gel system possesses very smart thixotropic property. Scanning electron microscopy (SEM) observation showed that the gelator aggregated into different supramolecular structures in different solvents. FTIR, ¹H NMR and fluorescence spectroscopy studies revealed that in addition to the van der Waals interaction between the cholesterol units of the gelator molecules, intermolecular hydrogen-bonding also plays crucial rule for the spontaneous formation of the gel networks.

Keywords Supramolecular gel; Fluorescent gelator; Cholesterol; Thixotropic property

(Ed.: V, I)