

[研究快报]

酞菁修饰的磁性二氧化硅纳米管 制备及其应用

陈小兰, 邹健莉, 刘丽花, 陈夏琴, 赵婷婷
(厦门大学化学化工学院化学系, 厦门 361005)

关键词 磁性二氧化硅纳米管; 表面氨基功能化; 四羧基铝酞菁; pH 敏感

中图分类号 O657.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)04-0736-03

近年来, 二氧化硅纳米管因具有均匀、敞开的纳米孔道结构及用基质本身优良的化学和机械稳定性等优点而在细胞标记、药物运输、DNA 转染和选择性分离等方面显示出广阔的应用前景^[1-5]. 其中, 磁性二氧化硅纳米管不仅具有纳米管的所有特征, 而且还可以在外加磁场的作用下定向移动, 更有利于靶向标记、催化剂载体和分离富集等应用. 然而, 目前对于磁性纳米管的研究还处于初步阶段^[6].

本文报道了以阳极氧化铝膜(AAO)为模板, 采用两种不同方法合成外表面氨基功能化的磁性二氧化硅纳米管(Outer-NH₂-magnetic silica nanotubes, outer-NH₂-MSNs), 并将该纳米管与红区荧光染料四羧基铝酞菁(AIC₄Pc)相结合, 制备出对 pH 敏感的磁性二氧化硅纳米管. 当将 AIC₄Pc 共轭到磁性二氧化硅纳米管的外表面后, 其性质并未发生改变, 仍然保持其水溶液的荧光强度随溶液 pH 的增加而增强的特性, 因此可用于溶液体系中 pH 值的检测. 该方法制备的表面功能化的磁性二氧化硅纳米管不仅可以用于 pH 值的检测, 还可作为新型纳米材料的载体, 有望应用于药物运输及生物标记等多种领域中.

1 实验部分

1.1 AAO 的磁性修饰 参照文献[6,7]的方法, 将模板浸入到 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTEOS)、乙酸、乙醇和水的混合溶液(体积比 50:1:1000:50)中, 10 min 后取出, 于 130 °C 真空干燥 2 h, 用甲醇和去离子水漂洗, 干燥, 再浸入到 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 的混合溶液中, 在 N₂ 气保护下反应 1 h. 最后将模板浸入到 1 mol/L 氨水溶液中, 使 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 共沉淀生成 Fe₃O₄, 用去离子水洗涤, 干燥.

1.2 Outer-NH₂-MSNs 的制备 方法 1: 将磁性修饰的 AAO 浸入到 4 °C 的四乙氧基硅烷(TEOS)、乙醇、水和盐酸混合液(体积比 193:850:67:1)中, 1 min 后于 90 °C 真空干燥 2 h, 砂纸打磨, 用甲醇和去离子水漂洗. 然后再浸入 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中溶解, 用去离子水洗涤、离心至溶液呈中性. 将得到的 outer-NH₂-MSNs 分散于 pH = 7.2 的磷酸缓冲溶液中, 备用.

方法 2: 参照文献[8]的方法, 将磁性修饰的 AAO 浸入到 SiCl₄ 的 CCl₄ (67%, 摩尔分数)溶液中, 2 min 后取出, 用 CCl₄ 快速冲洗, 除去氧化铝模板内外表面未吸附的 SiCl₄, 然后再将其依次浸入 CCl₄/CH₃OH(体积比 1:1)混合溶液中 2 min, 再浸入乙醇中 5 min 后取出, 用氮气干燥后再浸入去离子水中 5 min, 重复上述实验步骤 3 次, 最后将得到的 outer-NH₂-MSNs 分散于 pH = 7.2 的磷酸缓冲溶液中, 备用.

1.3 四羧基铝酞菁-磁性二氧化硅纳米管(AIC₄Pc-MSNs)的制备 取 outer-NH₂-MSNs 的磷酸缓冲溶液与过量的 AIC₄Pc 混合, 加入碳二亚胺(EDC), 于室温下反应 2 h, 将产物用去离子水反复洗涤至上清液无色, 再分散于水中待用.

收稿日期: 2007-11-22.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20575055)和国家基础科学人才培养基金(批准号: J0630429)资助.

联系人简介: 陈小兰, 女, 博士, 副教授, 主要从事纳米材料与生化分析研究. E-mail: chenxl@xmu.edu.cn

1.4 $\text{AlCl}_4\text{Pc-MSNs}$ 对 pH 的响应 取一定量上述制备好的 $\text{AlCl}_4\text{Pc-MSNs}$ 溶液, 分别加入到不同 pH 值的 Britton-Robinson 广泛缓冲溶液中, 以 618 nm 为激发波长, 观察其荧光发射光谱的强度随 pH 的变化情况.

2 结果与讨论

2.1 $\text{AlCl}_4\text{Pc-MSNs}$ 的制备和表征 在通常情况下, 纳米管的外表面功能化都是通过将纳米管从模板中释放出来后再进行. 这种方法由于不具备方向性而很可能同时引起内表面的功能化或堵住纳米管的两端开口. 在本实验中, 我们利用 AAO(从 Whatman 公司购买, 孔径约为 200 nm) 进行外表面功能化, 根据荧光胺法^[9]的检测, 发现合成的磁性纳米管外表面带有较多的氨基, 能高效地与四羧基铝酞菁发生偶联反应.

图 1(A)是用方法 1 制备的 $\text{outer-NH}_2\text{-MSNs}$ 的 TEM 图片, 可以看出, 铁氧化物颗粒均匀地分布在纳米管内(图中管壁内黑色的部分加深, 加厚), 图 1(B)是其 SEM 图片, 可以清楚看到纳米管的中空结构, 其能谱的测定结果(EDS)[图 1(C)]表明, 纳米管中存在硅和铁元素, 这进一步证明了铁氧化物分布在纳米管内. 图 1(D)是 $\text{outer-NH}_2\text{-MSNs}$ 在室温时的磁滞回线, 磁滞回线无剩磁和顽磁, 表明该纳米管具有超顺磁性, 但饱和磁矩较小, 还需要进一步提高. 用方法 2 制备的 $\text{outer-NH}_2\text{-MSNs}$ 更容易控制壁厚, 但其缺点是较为费时.

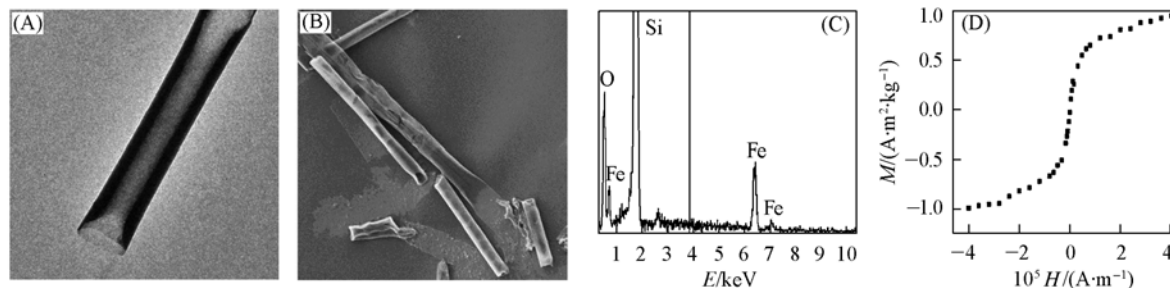


Fig. 1 TEM image(A), SEM image(B), EDS result(C) and magnetization curve(D) of $\text{outer-NH}_2\text{-MSNs}$ at room temperature

2.2 $\text{outer-NH}_2\text{-MSNs}$ 和 AlCl_4Pc 的偶联 表面氨基化的纳米管在双功能试剂 EDC 的作用下可以和 AlCl_4Pc 发生酰胺化反应, 并且通过荧光胺法^[9]可以测定 $\text{outer-NH}_2\text{-MSNs}$ 上的氨基和 AlCl_4Pc 酰胺化的产率. 实验结果表明, 有 70% 以上的氨基和四羧基铝酞菁发生了反应.

2.3 $\text{AlCl}_4\text{Pc-MSNs}$ 的光谱性质 图 2 为 $\text{AlCl}_4\text{Pc-MSNs}$ 及自由的 AlCl_4Pc 在 $\text{pH} = 7.2$ 的磷酸缓冲溶液中的紫外-可见吸收光谱. $\text{AlCl}_4\text{Pc-MSNs}$ 的 Soret 带(短波长处)吸收峰会比 AlCl_4Pc 的强, 这是由于二氧化硅纳米管基质本身在短波处的吸收所致. 而在 Q 带(长波长处), 在纳米管的吸收光谱中, 二聚体峰强度明显增大, 这可能是由于 AlCl_4Pc 被固定在纳米管的外表面后, 其分子之间的距离有利于形成二聚体所致. 总之, AlCl_4Pc 被共轭到纳米管外表面之后, 其吸收光谱整体形状以及峰的位置并没有发生很大的改变, 表明 AlCl_4Pc 本身的结构在共轭前后并没有发生明显变化, 这为其它分子, 尤其是生物分子在共轭后仍保持其原来的活性提供了可能. 同时测定了 $\text{AlCl}_4\text{Pc-MSNs}$ 和自由的 AlCl_4Pc 的荧光光谱,

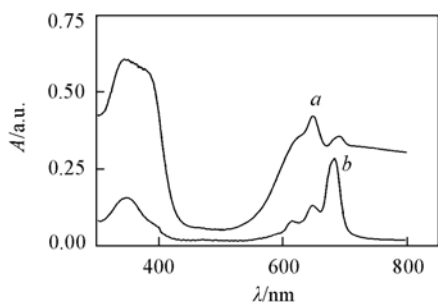


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of $\text{AlCl}_4\text{Pc-MSNs}$ (a) and AlCl_4Pc (b)

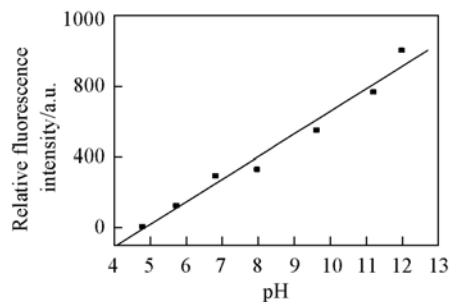


Fig. 3 Acidity response curve against fluorescence intensity of $\text{AlCl}_4\text{Pc-MSNs}$

AlC_4Pc 共轭到纳米管后, 其荧光激发光谱和发射光谱的形状和位置与自由的 AlC_4Pc 相比, 并未发生明显改变, 但荧光强度下降到原来的 85% 左右.

2.4 AlC_4Pc -MSNs 对 pH 值的响应 图 3 是 AlC_4Pc -MSNs 的荧光强度对酸度的响应曲线, 可以看出, 在 pH 4.8 至 12.0 范围内荧光强度与 pH 值呈线性关系, 有望用于生物和环境体系中 pH 值的检测.

参 考 文 献

- [1] Martin C. R. , Kohli P. . Nat. Rev. Drug Discov. [J], 2003, **2**: 29—37
- [2] Lee S. B. , Mitchell D. T. , Trofin L. , *et al.* . Science[J], 2002, **296**: 2198—2200
- [3] ZHANG Shu-Qiong(张淑琼), YANG Huang-Hao(杨黄浩), ZHUANG Zhi-Xia(庄峙厦), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(6): 1028—1030
- [4] Lee S. J. , Lee S. S. , Lah M. S. , *et al.* . Chem. Commun. [J], 2006, (43): 4539—4541
- [5] Kim T. H. , Jung J. H. , Choi J. K. , *et al.* . Chem. Lett. [J], 2007, **36**: 360—361
- [6] Son S. J. , Reichel J. , He B. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 7316—7317
- [7] Chen C. C. , Liu Y. C. , Wu C. H. , *et al.* . Adv. Mater. [J], 2005, **17**: 404—407
- [8] Kovtyukhova N. I. , Mallouk T. E. , Mayer T. S. . Adv. Mater. [J], 2003, **15**: 780—785
- [9] Udenfriend S. , Stein S. , Boehlen P. , *et al.* . Science[J], 1972, **178**: 871—872

Preparation and Application of AlC_4Pc -Magnetic Silica Nanotubes

CHEN Xiao-Lan* , ZOU Jian-Li , LIU Li-Hua , CHEN Xia-Qin , ZHAO Ting-Ting

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract In this study, we report the preparation and application of the AlC_4Pc -magnetic silica nanotubes (AlC_4Pc -MSNs), which was synthesized *via* alumina template membrane method. The synthesized outer- NH_2 -magnetic silica nanotubes(outer- NH_2 -MSNs) were characterized by TEM, SEM, EDS and SQUID. Besides these, UV-Vis absorption spectra and fluorescence spectra were also recorded, which further indicate that the AlC_4Pc -MSNs have the similar features with free AlC_4Pc . The AlC_4Pc -MSNs not only have all the advantages of silica nanotubes, but also can be easily separated from the solution by external magnetic field. On the basis of the merits mentioned above, AlC_4Pc -MSNs was used for the detection of pH value. Our work herein reveals that the outer- NH_2 -MSNs will be a promising platform for the applications of the targeting drug delivery, DNA transfection, selective separation, catalyst carriers and so on.

Keywords Magnetic silica nanotubes; Surface-amine functionalization; Tetra-carboxy aluminum phthalocyanine; pH sensitivity

(Ed. : A, G)