

# 壳层悬挂 $\beta$ -环糊精单元的两亲性超支化聚合物的分子包含与识别行为

田 威, 范晓东, 刘 涛, 刘郁杨, 孙 乐, 姜 敏, 黄 怡  
(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

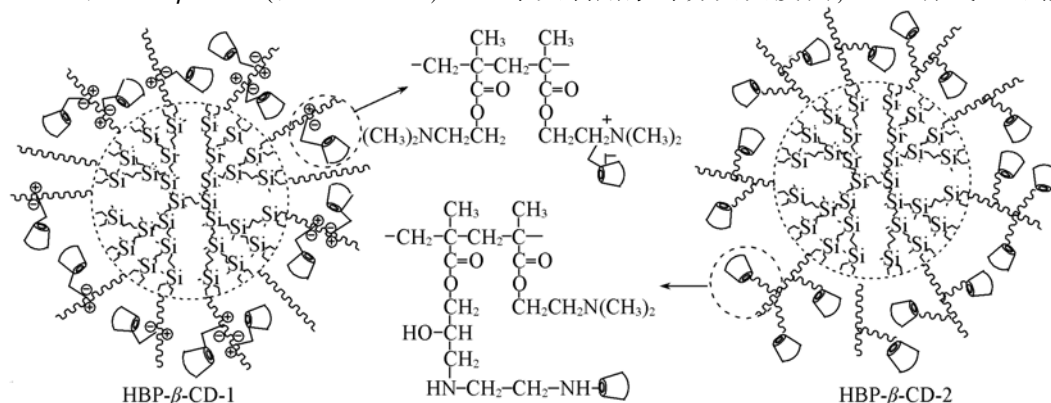
**摘要** 采用紫外分光光度法研究了两种壳层悬挂  $\beta$ -环糊精单元的两亲性超支化聚合物在缓冲溶液 (25  $^{\circ}\text{C}$ , pH = 11) 中的分子包含与识别行为. 结果表明, 两种聚合物具有来自环糊精单元和两亲性超支化聚合物的双重包含能力, 可分别与水溶性染料分子酚酞 (PP)、甲基橙 (MO)、有机小分子对硝基苯酚 (*p*-NP) 等 3 种客体分子发生单客体包含效应, 而且其包含能力强于单一的环糊精或两亲性超支化聚合物; 通过客体分子 PP 和 MO 证实了这两种聚合物还具有双重识别能力, 可以与 PP 和 MO 发生双客体包含效应.

**关键词** 两亲性超支化聚合物;  $\beta$ -环糊精; 分子包含; 分子识别

中图分类号 O631 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2009)03-0632-06

两亲性超支化聚合物分子中不仅存在大量空腔, 而且具有特殊的核-壳结构, 可实现对有机小分子、水溶性染料分子、油性药物、金属离子以及线型聚合物等客体的超分子封装、分子包含及识别, 因此在控制药物释放、纳米胶囊和小分子分离等领域具有广泛的应用前景<sup>[1-9]</sup>. 可用于以上研究的两亲性超支化聚合物主要有超支化聚甘油<sup>[1-3]</sup>、聚脂<sup>[5]</sup>、聚(胺-胺)<sup>[7]</sup>、聚砜胺<sup>[6-8]</sup>、聚乙烯胺<sup>[4,9]</sup>等. 另外,  $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)具有疏水空腔和亲水表面, 可以在水溶液中选择性结合各种有机、无机和生物分子形成主-客体或超分子配合物<sup>[10,11]</sup>, 并且已被广泛应用于生物医药及控制释放等领域<sup>[10-13]</sup>. 近年来, 以天然  $\beta$ -CD、化学修饰  $\beta$ -CD 及  $\beta$ -CD 二聚体为受体的分子包含与识别研究得到广泛的关注<sup>[14-17]</sup>.

鉴于树型聚合物(包括树枝状和超支化聚合物)与  $\beta$ -CD 分子都存在空腔结构, 若将两者结合起来则可构建出一种含有不同疏水空腔的新型超分子结构, 并有望在主-客体化学、药物控释、基因传输和自组装膜等领域得到新的应用<sup>[18-22]</sup>. 目前, 只见到少量有关含  $\beta$ -CD 核的超支化聚糖的分子包含与识别行为研究<sup>[23]</sup>, 而尚未见到有关两亲性超支化聚合物与  $\beta$ -CD 相结合研究其超分子行为的报道. 最近, 我们以油溶性的超支化聚硅碳烷为核, 以带有  $\beta$ -CD 侧链的水溶性高分子聚(甲基丙烯酸-*N,N*-二甲基氨基乙酯)(PDMA)为壳, 制备出两种具有核-壳结构且壳层悬挂  $\beta$ -环糊精单元的两亲性超支化高分子 HBP- $\beta$ -CD-1 和 HBP- $\beta$ -CD-2(见 Scheme 1)<sup>[24]</sup>. 本文利用紫外分光光度法, 以两种线型环糊精聚合



Scheme 1 Structures of HBP- $\beta$ -CD-1 and HBP- $\beta$ -CD-2

收稿日期: 2008-05-19.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20674060)和陕西省自然科学基金(批准号: 2007B16)资助.

联系人简介: 范晓东, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环糊精高分子及超支化有机硅的研究. E-mail: xfand@126.com

物(LP-1, LP-2)和一种超支化聚合物(HBP)为参比物,以水溶性染料分子PP, MO及有机小分子

-NP为客体分子,研究了HBP- $\beta$ -CD-1和HBP- $\beta$ -CD-2的分子包含与识别行为.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

参比物质HBP参照文献[24]方法合成,  $M_n = 4.1 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 1.63$ ; 参比物质LP-1和LP-2按照参考文献[25]方法合成;其它化学试剂均为化学纯,直接使用.

WQF-310型红外光谱仪(KBr压片); Bruker AV-500核磁共振仪,以D<sub>2</sub>O和DMSO为溶剂,四甲基硅为内标;岛津UV-2550型紫外分光光度计;凝胶渗透色谱/多角度激光光散射(SEC/MALLS)联用仪,以DMF/LiCl为流动相,在40℃下进行测定,进样量0.2 mL,溶剂流出速度0.5 mL/min.

### 1.2 HBP- $\beta$ -CD-1的合成

HBP- $\beta$ -CD-1参照文献[24]方法合成,其表征数据如下: FTIR(KBr),  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3100~3615, 2982, 2869, 1728, 1253, 1035, 1081. <sup>1</sup>H NMR,  $\delta$ : 5.01(7H, C1-H); 3.16~3.85( $\beta$ -CD protons); 4.07(2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 2.64(2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 2.23[6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-N-]; 2.17~1.75(2H, -CH<sub>2</sub>-C=); 0.75~1.26(3H, CH<sub>3</sub>-C=); <sup>13</sup>C NMR,  $\delta$ : 178.55(-COO-); 102.43(C1); 82.61(C4); 72.01~73.41(C3, C5, C2); 60.63(C6); 63.31, 56.26(-CH<sub>2</sub>-); 44.79[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-N-]; 16.87~18.90(CH<sub>3</sub>).  $\beta$ -CD的固载量可由反应温度(或时间)控制,其质量分数分别为12.7%, 23.5%和33.3%.

### 1.3 HBP- $\beta$ -CD-2的合成

HBP- $\beta$ -CD-2参照文献[24]方法合成,其表征数据如下: FTIR(KBr),  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 3044~3671, 2965, 2885, 1724, 1259, 1034, 1065. <sup>1</sup>H NMR,  $\delta$ : 5.07(7H, C1-H); 3.65~3.87( $\beta$ -CD protons); 4.18(2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 2.76(2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 2.35[6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-N-]; 2.12~1.87(2H, -CH<sub>2</sub>-C=); 0.94~1.12(3H, CH<sub>3</sub>-C=). <sup>13</sup>C NMR,  $\delta$ : 178.76(-COO-); 102.68(C1); 81.57(C4); 72.38~73.39(C3, C5, C2); 60.48(C6); 63.42, 56.34(-CH<sub>2</sub>-); 44.88[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-N-]; 16.94~19.06(CH<sub>3</sub>). SEC/MALLS:  $M_n = 2.7 \times 10^6$ ,  $M_w/M_n = 1.29$ .

### 1.4 HBP- $\beta$ -CD-1和HBP- $\beta$ -CD-2的单客体包含行为

用pH=11、离子强度为0.1 mol/L的缓冲溶液分别配制浓度为 $5 \times 10^{-5}$  mol/L的PP, MO和

-NP溶液.用以上溶液分别配制浓度为1.5 mg/mL的HBP- $\beta$ -CD-1, HBP- $\beta$ -CD-2, HPB, LP-1, LP-2聚合物溶液.用紫外分光光度计测试样品的吸光度,扫描范围200~700 nm.

### 1.5 HBP- $\beta$ -CD-1和HBP- $\beta$ -CD-2的分子识别行为

向已配制好的2 mL聚合物的PP溶液(聚合物浓度为1.0 mg/mL)中累积加入0, 0.1, 0.2, 0.3和0.4 mL的MO溶液( $5 \times 10^{-5}$  mol/L).用紫外分光光度计测试样品的吸光度,扫描范围300~700 nm.

### 1.6 HBP- $\beta$ -CD-1和HBP- $\beta$ -CD-2的双客体包含机理

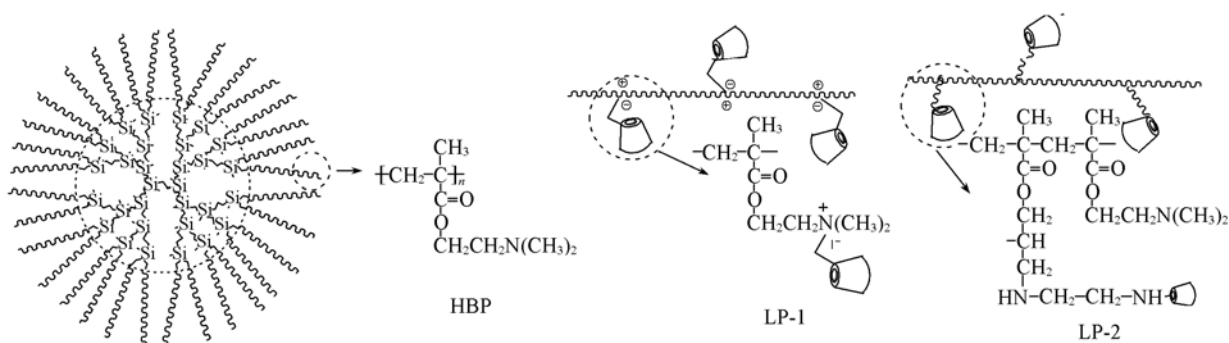
用等体积的浓度为 $5 \times 10^{-5}$  mol/L的PP和MO溶液分别配制浓度为1.0 mg/mL的HBP- $\beta$ -CD-1和HBP- $\beta$ -CD-2聚合物溶液.用紫外分光光度计测试样品的吸光度,扫描范围300~700 nm.

## 2 结果与讨论

### 2.1 参比物质的分子设计及客体分子的选择

为了将HBP- $\beta$ -CD-1和HBP- $\beta$ -CD-2的包含及分子识别能力与单一的 $\beta$ -CD和两亲性超支化聚合物进行比较,我们合成了参比物质HPB, LP-1和LP-2(结构见Scheme 2).其中HPB是单一的两亲性超支化聚合物,核层与HBP- $\beta$ -CD-1和HBP- $\beta$ -CD-2的相同,壳层为不带有 $\beta$ -CD单元的线型PDMA. LP-1和LP-2分别为与HBP- $\beta$ -CD-1和HBP- $\beta$ -CD-2含有相近 $\beta$ -CD含量的线型PDMA,其中LP-1由单6-碘化 $\beta$ -CD与PDMA通过离子键相结合,这与HBP- $\beta$ -CD-1的外层结构相同;而LP-2是单6-乙烯基 $\beta$ -CD与DMA共聚得到,这与HBP- $\beta$ -CD-2的外层结构相同.客体分子的选择主要遵循以下原则:(1)为证

实主体 HBP- $\beta$ -CD-1 和 HBP- $\beta$ -CD-2 的分子包合及识别能力的普适性, 客体分子应具有代表性和多样性; (2) 对于进行双客体包合研究的小分子, 要求其在紫外扫描波长范围内的主吸收峰无重叠且无相互作用<sup>[7]</sup>. 基于以上考虑, 本文选择水溶性染料分子 PP 和 MO 及有机小分子 *p*-NP 为客体分子.



Scheme 2 Structures of HBP, LP-1 and LP-2

## 2.2 HBP- $\beta$ -CD-1 的单客体包合行为研究

图 1 为聚合物浓度为 1.5 mg/mL 的不同客体分子溶液的紫外吸收谱图. 从图 1(A) 可以看出, 与纯的 PP 溶液相比, 含有聚合物 HBP- $\beta$ -CD-1, HPB, LP-1 的 PP 溶液的紫外吸收峰强度明显减弱, 这说明 HBP- $\beta$ -CD-1, HPB, LP-1 与 PP 发生了包合作用; 从图 1(B) 和 (C) 中 MO 和 *p*-NP 溶液的紫外吸收谱图可以观察到同样的现象, 说明了聚合物 HBP- $\beta$ -CD-1, HPB, LP-1 具有包合能力, 并且可以与多种客体分子发生包合作用. 此外, 从图 1(A) 还可以看出, HBP- $\beta$ -CD-1 的紫外吸收峰强度弱于 HPB 和 LP-1

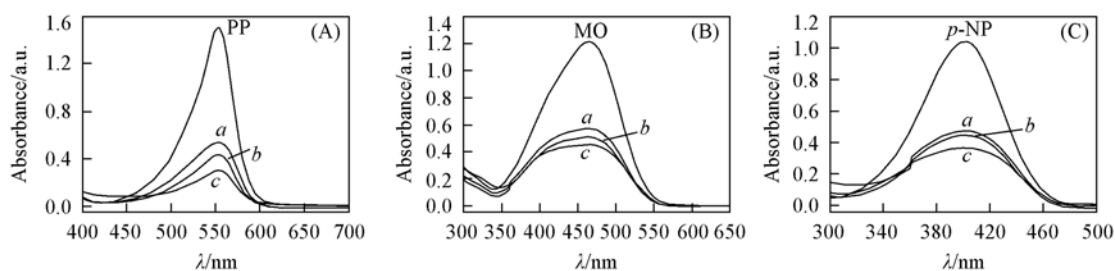


Fig. 1 UV spectra of PP(A), MO(B) and *p*-NP(C) solution in the presence of LP-1(a), HBP(b) and HBP- $\beta$ -CD-1(c)

$$c(\text{PP}) = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}; c(\text{MO}) = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}; c(\text{p-NP}) = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}; \rho(\text{polymers}) = 1.5 \text{ mg/mL}.$$

的, 表明 HBP- $\beta$ -CD-1 比它们包合了更多的 PP 分子, 具有更强的包合能力. 文献报道<sup>[1,3,6,7]</sup>, 根据紫外吸收峰的强弱衡量两亲性超支化聚合物对客体分子的封装及包合能力大小. 在与 HPB 核层结构相同的情况下, 以上现象证实了 HBP- $\beta$ -CD-1 壳层中  $\beta$ -CD 对 PP 分子包合的有效性; 同理, 在与 LP-1 壳层结构相同的情况下, 也证实了 HBP- $\beta$ -CD-1 核层中超支化聚硅碳烷空腔对 PP 分子包合的有效性, 而且在图 1(B) 和 (C) 中可以观察到同样的现象. 因此可认为, 壳层悬挂  $\beta$ -环糊精单元的两亲性超支化高分子比单一的环糊精或两亲性超支化聚合物具有更强的包合能力, 并且还拥有“双重包合”能力, 即核层超支化结构和壳层  $\beta$ -CD 可同时对客体分子发生包合作用. 但 HBP- $\beta$ -CD-1 的这种双重包合行为并不是  $\beta$ -CD 和两亲性超支化聚合物各自包合行为的简单叠加, 而是两者协同作用的结果. 影响 CD 包合能力的主要因素有疏水相互作用、范德华力相互作用、氢键相互作用、偶极-偶极相互作用以及释放高能水等<sup>[14-17]</sup>, 而树状聚合物包合行为是范德

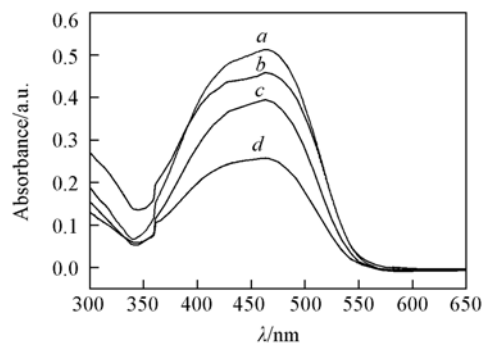


Fig. 2 UV spectra of MO solution in the presence of HBP- $\beta$ -CD-1 carrying different  $\beta$ -CD content  
 $c(\text{MO})$ :  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $\rho(\text{polymers})$ : 1.5 mg/mL.  
 $w(\beta\text{-CD})(\%)$ : a. 0 (HBP); b. 12.7; c. 23.5; d. 33.3.

华力和位阻效应等因素协同作用的结果<sup>[26]</sup>. 因此, 这些因素不仅影响着 HBP- $\beta$ -CD-1 分子中 $\beta$ -CD和两亲性超支化聚合物各自的包合行为, 而且还使得两者之间发生协同作用, 从而进一步影响整个体系的包合行为. 图 2 为含不同 $\beta$ -CD 固载量的 HBP- $\beta$ -CD-1 与 MO 发生包合的紫外吸收谱图. 从图 2 可以看出, 随着 $\beta$ -CD 固载量的增加, MO 的紫外吸收峰强度明显减弱. 这是由于随着 $\beta$ -CD 含量增加, 疏水空腔数量增多, 从而包合 MO 分子个数也随之增加所致. 因此, 在核层结构和分子量不变的条件下, $\beta$ -CD 固载量的增加可使 HBP- $\beta$ -CD-1 具有更强的包合能力.

### 2.3 HBP- $\beta$ -CD-1 的分子识别行为

图 3 为在不同 MO 的用量下, 聚合物 + PP 溶液的紫外吸收谱图. 从图 3(A) 可以看出, 随着 MO 溶液体积加大, HBP- $\beta$ -CD-1 + PP 溶液中 MO 分子浓度随之增加, 而相应的 550 nm 处 PP 的紫外吸收峰强度逐渐增加. 这表明原本存在于 HBP- $\beta$ -CD-1 空腔中的 PP 分子被 MO 分子置换, 重新回到溶液中, 使得其紫外吸收峰增强, 由此可以证明 HBP- $\beta$ -CD-1 具有分子识别能力. 此外, 从图 3(B) 和 (C) 中可以看出, 两种参比物质 HPB 和 LP-1 同样具有分子识别能力, 结合前面的分析和结果可以证实, HBP- $\beta$ -CD-1 的分子识别行为是由其 $\beta$ -CD 和两亲性超支化聚合物结构中的两种疏水空腔共同决定的. 文献 [14 ~ 17] 指出, 主-客体间的尺寸匹配性、几何互补以及氢键、范德华力等多种相互作用力共同决定着 CD 的分子识别行为; 而当 $\beta$ -CD 核被引入超支化聚合物时, 位阻效应主要影响着其分子识别行为<sup>[23]</sup>. 因此, 与包合行为类似, HBP- $\beta$ -CD-1 的分子识别行为同样不仅由 $\beta$ -CD 和两亲性超支化聚合物各自的分子识别行为决定, 而且还有两者的协同效应做出的贡献.

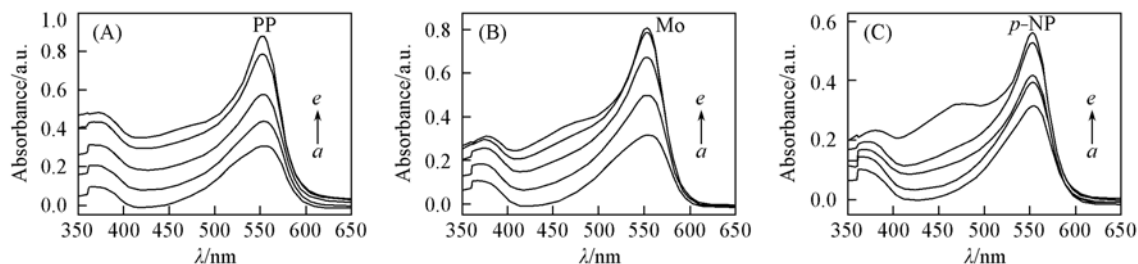


Fig. 3 UV spectra of PP + HBP- $\beta$ -CD-1 (A), PP + HBP (B) and PP + LP-1 (C) solution in the presence of different volumes MO solution ( $5 \times 10^{-5}$  mol/L)

$V(\text{MO})/\text{mL}$ : a. 0; b. 0.1; c. 0.2; d. 0.3; e. 0.4.  $c(\text{PP}) = 5 \times 10^{-5}$  mol/L,  $\rho(\text{polymers}) = 1.0$  mg/mL.

### 2.4 HBP- $\beta$ -CD-1 的双客体包合

考察在 PP 和 MO 两种客体分子存在下 HBP- $\beta$ -CD-1 的紫外吸收谱图 (见图 4). 从图 4 可以看出, 与纯的 PP + MO 溶液相比, 含有聚合物 HBP- $\beta$ -CD-1 的 PP + MO 溶液中 PP 和 MO 的紫外吸收峰强度都有所减弱, 这说明 HBP- $\beta$ -CD-1 同时与 PP 和 MO 两种客体分子发生了包合作用.

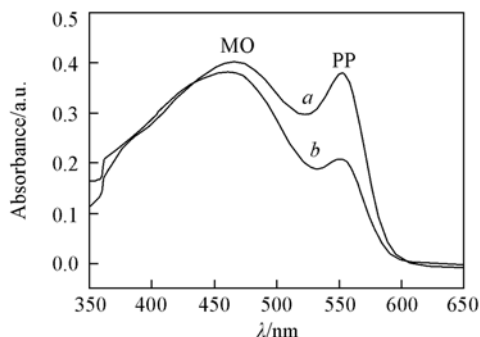


Fig. 4 UV spectra of PP + MO solution (a) and PP + MO solution in the presence of HBP- $\beta$ -CD-1 (b)

PP ( $5 \times 10^{-5}$  mol/L): 1 mL, MO ( $5 \times 10^{-5}$  mol/L): 1 mL, HBP- $\beta$ -CD-1: 1.0 mg/mL.

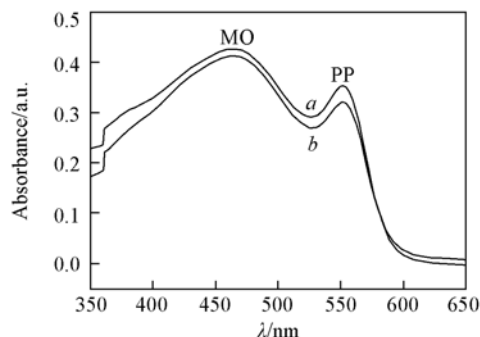


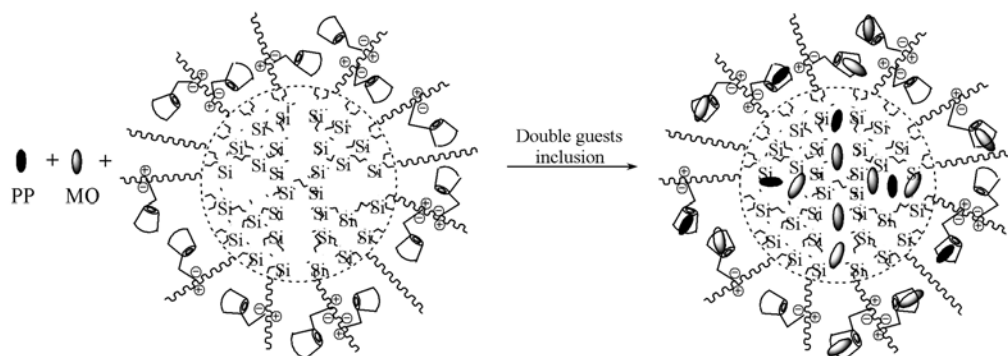
Fig. 5 UV spectra of PP + MO solution (a) and PP + MO solution in the presence of HBP- $\beta$ -CD-2 (b)

PP ( $5 \times 10^{-5}$  mol/L): 1 mL, MO ( $5 \times 10^{-5}$  mol/L): 1 mL, HBP- $\beta$ -CD-2: 1.0 mg/mL.

### 2.5 HBP- $\beta$ -CD-2 的分子包合与识别行为

为进一步验证壳层悬挂 $\beta$ -环糊精单元的两亲性超支化高分子具有双重包合与识别能力, 并且可以

与双客体发生包合作用,对聚合物 HBP- $\beta$ -CD-2 进行了与 HBP- $\beta$ -CD-1 相同的研究. 图 5 表明, HBP- $\beta$ -CD-2 同样可以与 PP 和 MO 发生双客体包合作用. 结合图 4 和图 5 的结果,我们认为 HBP- $\beta$ -CD-1 以及 HBP- $\beta$ -CD-2 对 PP 和 MO 的包合机理可用 Scheme 3 描述,即: 客体分子 PP 和 MO 可同时进入核层中超支化聚硅碳烷空腔和壳层中  $\beta$ -CD 空腔,从而实现 HBP- $\beta$ -CD-1 对双客体的包合作用;而且由于分子识别作用的存在,空腔中 MO 的分子数量应多于 PP 的分子数量. 此外,对比于 HBP- $\beta$ -CD-1(见图 1 和图 3),从图 6 还可以看出, HBP- $\beta$ -CD-2 同样可以与 PP, MO 以及 *p*-NP 发生包合作用,其包合能力强于参比物质 HPB 和 LP-2,具有双重包合能力. 图 7 说明 HBP- $\beta$ -CD-2 同样具有双重分子识别行为.



Scheme 3 Inclusion mechanism of HBP- $\beta$ -CD-1 with double guests

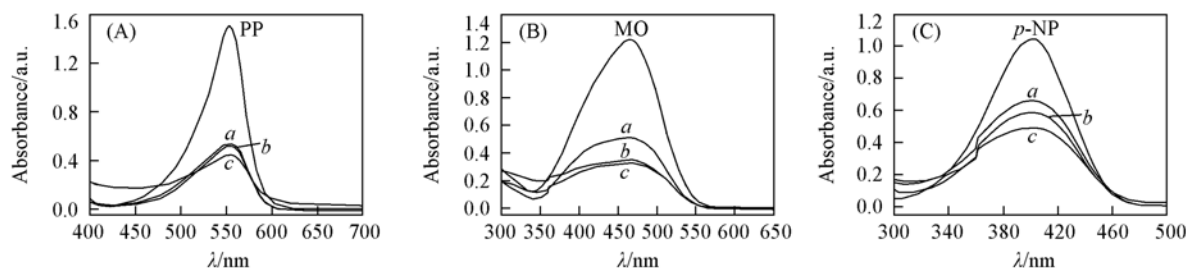


Fig. 6 UV spectra of PP (A), MO (B) and *p*-NP (C) solution in the presence of LP-2 (a), HBP (b) and HBP- $\beta$ -CD-2 (c)

$c(\text{PP}) : 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{MO}) : 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{p-NP}) : 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $\rho(\text{polymers}) : 1.5 \text{ mg/mL}$ .

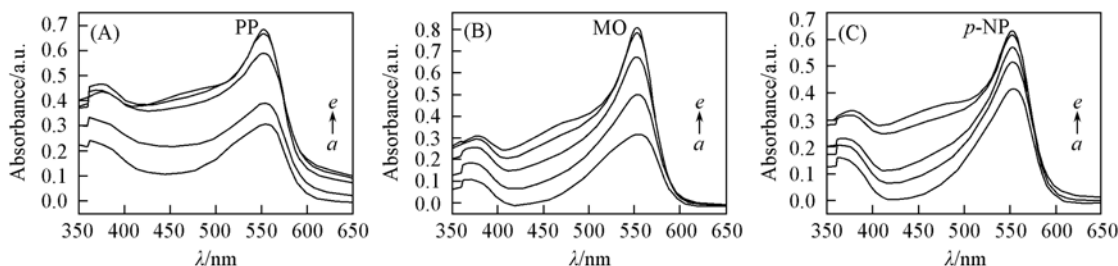


Fig. 7 UV spectra of PP + HBP- $\beta$ -CD-2 (A), PP + HBP (B) and PP + LP-2 (C) solution in the presence of different volumes MO solution ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ )

$V(\text{MO})/\text{mL} : a. 0, b. 0.1, c. 0.2, d. 0.3, e. 0.4$ ;  $c(\text{PP}) : 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $\rho(\text{polymer}) : 1.0 \text{ mg/mL}$ .

## 参 考 文 献

- [1] Sunder A., Krämer M., Hanselmann R., *et al.*. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 1999, **38**: 3552—3555
- [2] Mecking S., Thomann R., Frey H., *et al.*. *Macromolecules* [J], 2000, **33**: 3958—3960
- [3] Stiriba S. E., Kautz H., Frey H. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2002, **124**: 9698—9699
- [4] Kuo P. L., Liang W. J., Wang F. Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* [J], 2003, **41**: 1360—1370
- [5] Zou J. H., Shi W. F., Wang J., *et al.*. *Macromol. Biosci.* [J], 2005, **5**: 662—668
- [6] LIU Cui-Hua(刘翠华), GAO Chao(高超), ZENG Hao(曾浩), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2005, **26**(10): 1941—1945

- [ 7 ] Liu C. H. , Gao C. , Yan D. Y. . *Macromolecules*[ J ] , 2006 , **39** : 8102—8111
- [ 8 ] Zou L. , Yan L. Y. , Xue J. , *et al.* . *J. Appl. Polym. Sci.* [ J ] , 2007 , **104** : 2323—2329
- [ 9 ] Mezei A. , Mészáros R. , Varga I. , *et al.* . *Langmuir*[ J ] , 2007 , **23** : 4237—4247
- [ 10 ] Martin Del Valle E. M. . *Process Biochemistry*[ J ] , 2004 , **39** : 1033—1046
- [ 11 ] Liu Y. Y. , Fan X. D. , Kang T. , *et al.* . *Macromol. Rapid. Commun.* [ J ] , 2004 , **25** : 1912—1916
- [ 12 ] Singh M. , Sharma R. , Banerjee U. C. . *Biotechnology Advances*[ J ] , 2002 , **20** : 341—359
- [ 13 ] SUN Le(孙乐) , FAN Xiao-Dong(范晓东) , LIU Yu-Yang(刘郁杨) . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[ J ] , 2006 , **27**(9) : 1941—1945
- [ 14 ] LIU Yu(刘育) , LI Li(李莉) . *Progress in Natural Science(自然科学进展)*[ J ] , 2000 , **10**(11) : 961—968
- [ 15 ] ZHAO Yan(赵焱) , LI Li(李莉) , LIU Yu(刘育) . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[ J ] , 2002 , **23**(12) : 2272—2277
- [ 16 ] ZHANG Qiang(张强) , LIU Yu(刘育) . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[ J ] , 2004 , **25**(3) : 458—461
- [ 17 ] KANG Shu(康澍) , CHEN Yong(陈湧) , SHI Jun(史珺) , *et al.* . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[ J ] , 2007 , **28**(3) : 458—461
- [ 18 ] Chen L. , Zhu X. Y. , Yan D. Y. , *et al.* . *Polymer Preprints*[ J ] , 2003 , **44** : 669—670
- [ 19 ] Zhu X. Y. , Chen L. , Yan D. Y. , *et al.* . *Langmuir*[ J ] , 2004 , **20** : 484—490
- [ 20 ] Juan M. B. , Marta G. G. , Carmen O. M. , *et al.* . *J. Am. Chem. Soc.* [ J ] , 2004 , **126** : 10355—10363
- [ 21 ] Christian A. N. , Fang Y. , Wolfgang K. , *et al.* . *Langmuir*[ J ] , 2005 , **21** : 7866—7876
- [ 22 ] TIAN Wei(田威) , FAN Xiao-Dong(范晓东) , JIANG Min(姜敏) , *et al.* . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[ J ] , 2008 , **29**(1) : 193—196
- [ 23 ] Vargas-Berenguel A. , Ortega-Caballero F. , Santoyo-González F. , *et al.* . *Chem. Eur. J.* [ J ] , 2002 , **8** : 812—827
- [ 24 ] Tian W. , Fan X. D. , Liu Y. Y. , *et al.* . *J. Polym. Sci. , Part A: Polym. Chem.* [ J ] , 2008 , **46** : 5036—5052
- [ 25 ] HUANG Yi(黄怡) . *Synthesis of Novel Cyclodextrin in Polymers and Study on Their Controlled Drug Release Mechanism(新型环糊精高分子的合成及其药物控制释放机理研究)*[ D ] , Xi'an Northwestern Polytechnical University, 2004
- [ 26 ] Tomoyose Y. , Jiang D. L. , Jin R. H. , *et al.* . *Macromolecules*[ J ] , 1996 , **29** : 5236—5238

## Molecular Inclusion Complexation and Recognition Behavior of Amphiphilic Hyperbranched Polymer Carrying $\beta$ -Cyclodextrin as Pendant Groups on Shell Layer

TIAN Wei, FAN Xiao-Dong\* , LIU Tao, LIU Yu-Yang, SUN Le, JIANG Min, HUANG Yi  
(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract** The molecular inclusion complexation and recognition behavior of amphiphilic hyperbranched polymers with  $\beta$ -cyclodextrin as pendant groups on the shell layer were determined by UV-Vis spectroscopy in buffer solution (pH = 11) at 25 °C. The results indicate that these polymers possess double inclusion capabilities from both  $\beta$ -cyclodextrin and amphiphilic hyperbranched polymer, and also can form inclusion complexation with single-guest, including phenolphthalein, methyl orange, and 4-nitrophenol, respectively. Furthermore, these polymers possess much stronger inclusion capability than that of single  $\beta$ -cyclodextrin or amphiphilic hyperbranched polymer. On the other hand, these polymers show double recognition behavior when methyl orange solution is added dropwise into phenolphthalein solution containing polymers. The phenomenon can be attributed to the existence of the different cavities from both  $\beta$ -cyclodextrin and hyperbranched polymer. In addition, the double-guest inclusion behavior of these polymers was also studied *via* selecting a complex guests system of phenolphthalein and methyl orange.

**Keywords** Amphiphilic hyperbranched polymer;  $\beta$ -Cyclodextrin; Molecular inclusion complexation; Molecular recognition  
(Ed. : D, Z)