

学校编码: 10384

分类号

密级

学 号: 24020051302545

UDC

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

偶氮苯基修饰金纳米粒子
及谷胱甘肽的性质研究

Synthesis and characteristic of gold nanoparticle
and glutathione modified with azobenzene

曹敏媛

指导教师姓名: 张其清 教授/博导

翁建 副教授

专 业 名 称: 生物医学工程

论文提交日期: 2008 年 8 月

论文答辩时间: 2008 年 9 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008 年 9 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

随着光化学的发展,偶氮苯基生色基团作为光敏基团被广泛引入到各种材料和分子的结构中。本研究选取 4,4'-二氨基偶氮苯作为光敏基团考察了在紫外光照射前后 4,4'-二氨基偶氮苯修饰的金纳米粒子的光学性质以及引入 4,4'-二氨基偶氮苯的谷胱甘肽在不同溶剂中的自组装行为;采用扫描电镜、透射电镜、粒度分析仪、红外吸收光谱和紫外-可见吸收光谱等研究了它们的特性。主要研究内容和结果如下:

1. 采用柠檬酸钠还原法制备金纳米粒子,利用紫外-可见吸收光谱、粒度分析和电镜研究了经 4,4'-二氨基偶氮苯修饰的金纳米粒子随着紫外光照射时间延长的状态变化:随着紫外光照射时间的延长,4,4'-二氨基偶氮苯修饰的金纳米粒子逐渐从单分散态向团聚状态转变。
2. 探讨了紫外光照射前后 4,4'-二氨基偶氮苯修饰的粒径不同的金纳米粒子的状态变化,研究了过量的柠檬酸钠对金纳米粒子状态变化的影响。纯化的金纳米粒子经 4,4'-二氨基偶氮苯修饰后,在紫外光照射条件下均发生明显团聚;而未纯化的金纳米粒子随着溶液中过量的柠檬酸钠量的增多,团聚效应减弱。
3. 考察了 4,4'-二氨基偶氮苯加入量对金纳米粒子团聚的影响:随着 4,4'-二氨基偶氮苯加入量增加金纳米粒子团聚效应增强,直至完全团聚,而加热或可见光照射并不破坏金纳米粒子团聚状态,推测团聚的金纳米粒子阻止了 4,4'-二氨基偶氮苯由顺式构型向反式构型转变。
4. 考察了引入偶氮苯基的谷胱甘肽(GSH-AZO)在不同溶剂中的自组装行为。结果发现:GSH-AZO 在水和乙酸乙酯中无自组装行为,但经紫外光照射后分别自组装成花瓣样结构和短棒状结构;在无水乙酸中 GSH-AZO 自组装成管状结构,经紫外光照射后自组装结构被破坏;在乙醇和 DMF 中 GSH-AZO 紫外光照射前后均无明显改变。

关键词: 光敏感; 顺反异构; 金纳米粒子; 谷胱甘肽;

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

With the development of photochemistry, the photosensitive chromogenic group of azobenzene has been used to modify materials and molecular structure to obtain unique and effective properties, such as polymer, dimmer, molecular switch and so on. Azobenzene and its derivatives have attracted increasing attention in the fields of material science, macromolecular science, chemistry and life science. Azobenzene based compounds with photo-anisotropy and chromogenic properties have good potential applications in the areas of photo-information storage, photo-magnification, account, optoelectronics, photo-control molecule tropism and molecular switch.

In this dissertation, we chose 4,4'-diaminoazobenzene as a photosensitive group to investigate the effect of this compound on the self-assembly of gold nanoparticles and glutathione. Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Ultraviolet absorption spectrum and infrared absorption spectrum (IR) were used to characterize the properties of gold nanoparticles and glutathione modified with 4,4'-diaminoazobenzene, especially their self-assembly process before and after UV radiation. The main research results are as follows:

Gold nanoparticles modified with 4,4'-diaminoazobenzene are photosensitive, irradiated by ultraviolet light, the λ_{\max} of UV-Vis absorption of gold nanoparticles if red shift gradually. The result shows that gold nanoparticles gradually gathered and aggregated in solution. The characterizations of electron microscope and DLS are consistent to the results of the UV-Vis spectra.

The red shift of UV-Vis absorption is more and more inconspicuous when varying ratios of citrate sodium to $[\text{AuCl}_4]^-$ to synthesize gold nanoparticles with different sizes, which modified by 4,4'-diaminoazobenzene and irradiated enough with 365 nm UV light. It shows that the amount of citrate sodium plays an important role on the stability of gold nanoparticles and reduces the chance of combination of amino group of 4,4'-diaminoazobenzene to gold nanoparticles.

Azobenzene *cis* form can come back stable *trans* form under the conditions of irradiation of visible light or treatment of heat. However, gold nanoparticles modified with 4,4'-diaminoazobenzene, irradiated by 365 nm ultraviolet light still gathered and aggregated by means of treatment of heat or irradiation by visible light. It indicates that the gather and aggregation can prevent azobenzene from *cis* form to *trans* form, which makes the *cis* form of azobenzene more stable.

We also investigated the effect of 4,4'-diaminoazobenzene on self-assembly of glutathione primary and observed that the glutathione could form tube assemble in acetate anhydrous, and form rod-like assembly in ethyl acetate after irradiation of ultraviolet light.

Keyword: photosensitive, isomerization, gold nanoparticles, glutathione.

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1. 偶氮苯类化合物简介	1
1.2. 金纳米粒子的简介及其修饰	9
1.3. 谷胱甘肽简介及其自组装特性	13
1.4. 本课题的提出	14
第二章 偶氮苯基修饰的金纳米粒子的光学性质	17
2.1. 实验	18
2.2. 结果与讨论	21
2.3. 本章小结	44
第三章 偶氮苯类化合物影响谷胱甘肽自组装	47
3.1. 实验	48
3.2. 结果与讨论	52
3.3. 本章小结	60
第四章 结论与展望	61
4.1. 本文结论	61
4.2. 展望	62
参考文献	63
硕士期间发表论文情况	63
致 谢	75

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Contents

Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Basic conception of azobenzene.....	1
1.2 Basic conception and modifiability of Au nanoparticles.....	9
1.3 Self-assembly of glutathione.....	13
1.4 Objectives and conceivability of this dissertation.....	14
Chapter 2 Photosensitivity of gold nanoparticles modified with azobanzene	17
2.1 Experimental.....	18
2.2 Result and discussion.....	21
2.3 Conclusions	44
Chapter 3 Self-assembly of glutathione modified with azobenzene	47
3.1 Experimental.....	48
3.2 Results and discussion.....	52
3.3 Conclusions.....	60
Chapter 4 Conclusions and future work.....	61
4.1 Main conclusion.....	61
4.2 Future work.....	62
References.....	63
Publications.....	73
Acknowledgements.....	75

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

光敏感化合物具有在不同强度与波长光的照射下发生光化学反应的性能。光化学反应主要包括光异构化反应、光环化和光开环反应、环加成反应、能量转换反应和电子转移反应。目前，处于研究热点的光敏感化合物主要有偶氮类、二芳基乙烯类、席夫碱类、螺吡喃和螺恶嗪类和俘精酸酐类等。随着光敏化合物领域研究的日益拓展和深入，偶氮类化合物的研究越来越引起人们的关注，逐渐渗入高分子科学、材料学、化学和生命科学等学科领域。

1.1. 偶氮苯类化合物简介

偶氮类化合物是指分子结构中含有偶氮基团的化合物，包括脂肪族化合物（偶氮基团两端连接脂肪基团）和芳香族化合物（偶氮基团两端连接芳香基团）。偶氮类化合物中偶氮苯类化合物具有较好的共轭结构，热稳定性较好，偶氮苯基强烈的橙色生色基团效应使其作为染料已经被长期研究和应用。偶氮苯类化合物的光致各向异性、光致变色和光异构化等性质在光信息存储、光放大、光电子学、光计算、光控分子取向、分子开关、二次谐波产生、电光控制、光折变效应、集成光学等方面具有巨大的应用潜力。

1.1.1. 偶氮苯类化合物的光化学性质

偶氮苯类化合物通常根据取代基不同分为三类：（a）偶氮苯型，（b）氨基偶氮苯型，（c）非对称取代型，以区分它们的光谱和光物理反应（图 1-1）^[1]。

偶氮苯型分子相当于偶氮苯分子的母体，有最显著的紫外特征吸收峰；氨基偶氮苯型分子中用供电子基取代（如最具代表性的-NH₂）邻、间位，在蓝色紫外区域有强烈的吸收特征；非对称取代型分子由于 4 位和 4' 位通过供电子基和吸电子基取代造成强烈的不对称电子分布，使其在可见光区有强烈而广泛的吸收特征和非线性光学特征；同时，由于不对称的电子分布使得非对称取代型分子往往具有最好的光电开关效应，引起了产业界和科学界的广泛关注。

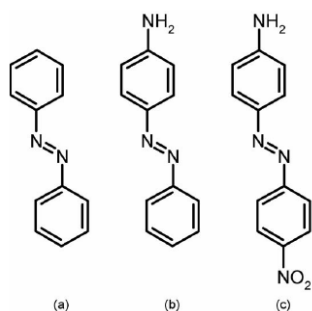


图 1-1 三类不同的偶氮苯分子类型

Figure 1-1 Examples of azobenzene molecules classified as (a) azobenzene, (b) aminoazobenzene and (c) pseudo-stilbene according to spectroscopic properties^[1]

偶氮类化合物最显著的特征之一是它们能够快速、高效并完全可逆的光学异构化。异构化是最清洁的光化学反应之一，甚至经过无数次异构化周期后，亦不会产生反应副产物。偶氮苯及其衍生物具有顺式和反式两种构型，在常温状态下反式构型是热力学上较稳定的异构体^[1]，因此，在通常状态下偶氮苯类化合物均以反式构型存在。当在紫外光照射条件下，反式构型分子吸收了一个光子，导致苯环围绕偶氮基运动，使分子构型从反式（*E*）转换成顺式（*Z*）构型；而在可见光照射或加热的作用下，顺式构型又转变为反式构型。因此，偶氮苯顺反异构的转变过程在一定条件下是可逆的，并且该异构化过程非常快速，甚至在皮秒的时间尺度就可发生^[2]。由于构型的不同，偶氮苯的顺式和反式构型具有不同的结构和性质，如图 1-2 所示：偶氮苯的对位碳原子间的距离由反式构型的 0.9 nm 缩小为顺式的 0.55 nm；反式构型的偶氮苯的偶极矩为 0，而顺式构型的偶极矩为 3.0 D。

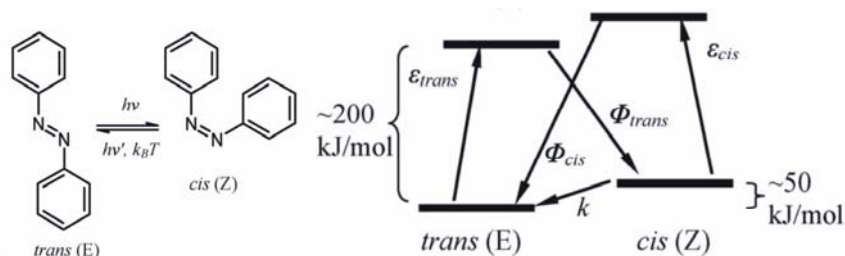


图 1-2 偶氮苯的顺反异构

Figure 1-2 Schematic illustration for reversible *trans-cis* isomerization of azobenzene^[2]

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库