

# 以 C<sub>60</sub>为媒介的网状金纳米粒子聚集体的构筑

李亮<sup>1,2</sup>, 张衡益<sup>1</sup>, 赵金<sup>1</sup>, 刘育<sup>1</sup>

(1. 南开大学化学系, 元素有机国家重点实验室, 天津 300071;

2. 上海应用技术学院化学与环境工程学院, 上海 201418)

**摘要** 通过全甲基化环糊精和卟啉之间的“Click”反应, 合成了一种不对称环糊精修饰的卟啉衍生物, 并对其结构进行了表征. 该化合物与氯金酸作用可以形成平均粒径为 5 nm 的水溶性金纳米粒子, 该金纳米粒子进一步与 C<sub>60</sub>作用形成网状纳米聚集体, 并通过紫外光谱和透射电子显微镜验证了聚集体的结构.

**关键词** 环糊精; 卟啉; 金纳米粒子; C<sub>60</sub>

**中图分类号** O621.3 **文献标志码** A

金属纳米粒子的聚集体可以呈现出与单个纳米粒子不同的电子、光学、磁学及生物功能<sup>[1-3]</sup>, 因此设计和构筑金属纳米粒子聚集体已成为纳米科学领域的一个重要研究方向. 利用氢键和范德华力等非共价键构筑的纳米组装体引起了人们的关注. 环糊精(CDs)是含有6到8个D-吡喃葡萄糖单元并通过 $\alpha$ -1,4-糖苷键首尾相连的大环化合物, 其憎水空腔对许多受体分子具有优异的识别作用<sup>[4]</sup>, 因此被认为是构筑超分子纳米组装体的最佳模块之一<sup>[5,6]</sup>. 富勒烯 C<sub>60</sub>具有高度的对称性和优异的光电性能, 被广泛用于构筑含有富勒烯的超分子自组装体系和先进纳米材料<sup>[7-10]</sup>. 近年来, 利用天然的环糊精与 C<sub>60</sub>的主客体作用制备功能化和水溶性的 C<sub>60</sub>已有报道<sup>[11-15]</sup>, 而关于全甲基化环糊精和 C<sub>60</sub>主客体相互作用的报道则较少<sup>[16]</sup>. 另一方面, 由于卟啉具有独特的光化学性质<sup>[17]</sup>, 其在有序组装体的制备(LB膜和自组装膜)、光电转换及化学传感等领域均具有潜在的应用价值. 其中, 由卟啉和 C<sub>60</sub>所构筑的功能性纳米超分子组装体在集光和光诱导电子转移方面具有广阔的应用前景<sup>[18-20]</sup>, 如 Jayawickramarajah 等<sup>[21]</sup>利用8个全甲基- $\beta$ -环糊精修饰的卟啉与 C<sub>60</sub>在水溶液中组装形成了一类新型的纳米棒. 因此, 设计和合成环糊精-卟啉衍生物就显得尤为重要. 本文在前期研究<sup>[22]</sup>的基础上, 合成了一种新型的不对称环糊精-卟啉衍生物 5-硫辛酸-10,15,20-全甲基- $\beta$ -环糊精修饰的卟啉 **5**, 通过与 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O 作用得到水溶性的金纳米粒子 **6**, 进一步与 C<sub>60</sub>作用得到网状纳米聚集体 **7**.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Varian Mercury VX300 型或 Bruker AV400 型核磁共振波谱仪; Perkin-Elmer-2400C 型元素分析仪; Ion-Spec QFT-MALDI MS 高分辨质谱仪; 配有 PTC-348WI 控温装置的 Shimadzu UV-3600 型紫外-可见光谱仪, 采用石英比色皿(光路长度分别为 10 和 5 mm); Philips Tecnai G2 20S-TWIN 透射电子显微镜(TEM), 操作电压 200 kV, 将样品滴在铜网(230 目)上, 于空气中干燥后测试.

所有未特殊注明的化学试剂均为分析纯, 未经纯化直接使用; N,N'-二甲基甲酰胺(DMF): 将分析纯 DMF 在 CaH<sub>2</sub> 存在下, 于室温及氮气保护下搅拌 2 d, 然后在低于 50 °C 温度下减压蒸出; 6-脱氧-6-叠氮-全甲基化- $\beta$ -环糊精参考文献[23]方法合成.

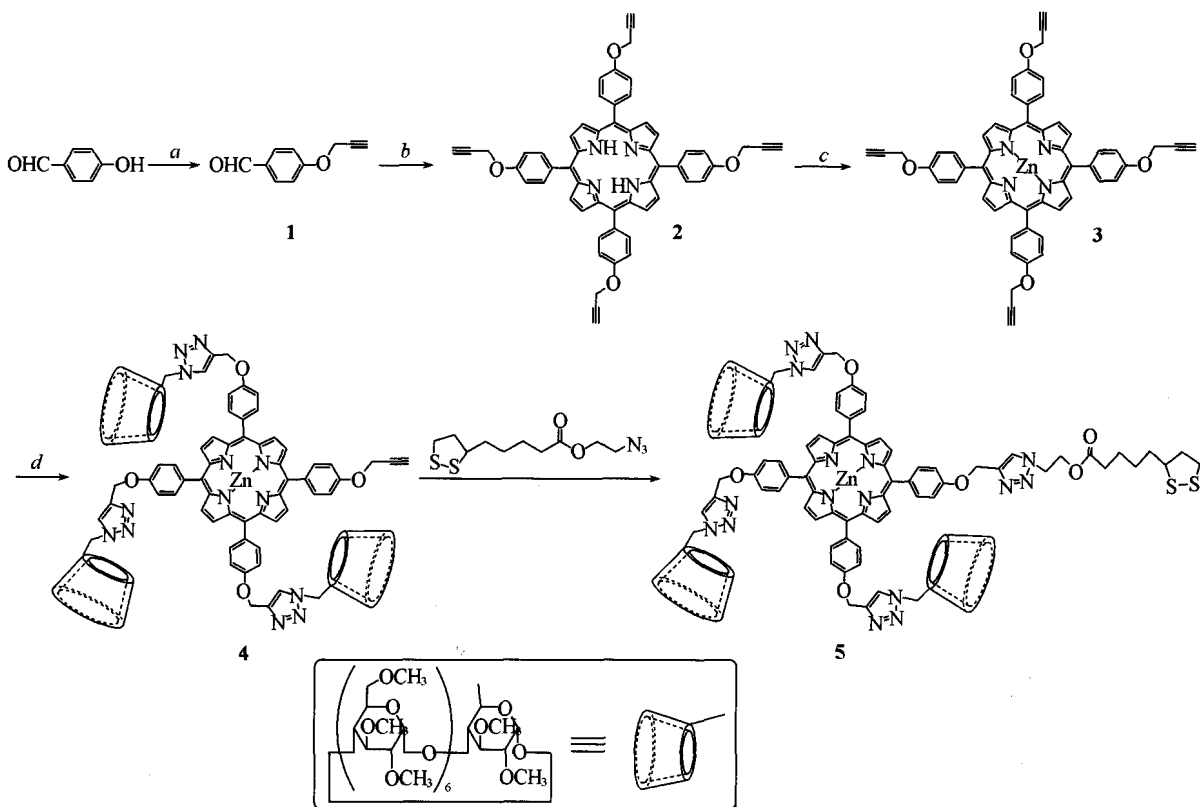
### 1.2 实验过程

目标化合物的合成路线如 Scheme 1 所示. 化合物 **1**, **2** 和 **3** 参考文献[22]方法合成.

收稿日期: 2013-03-26.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20932004, 91227107)资助.

联系人简介: 刘育, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事超分子化学研究. E-mail: yuliu@nankai.edu.cn



Scheme 1 Synthetic routes of compound 5

a. Acetone, propargyl bromide; b. pyrrole, propionic acid; c.  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ; d. 6-deoxy-6-azido-permethyl- $\beta$ -CD.

[1,2]-二硫戊环-3-戊酸-氯乙基酯的合成: 参考文献[24]方法, 在 100 mL 的圆底烧瓶中将硫辛酸 (3.09 g, 15 mmol) 溶于 30 mL 无水乙醚, 加入 4-二甲氨基吡啶 (DMAP) (0.36 g, 15 mL) 和 2-氯乙醇 (1.56 g, 19 mmol), 将混合物冷却至  $-10 \sim -5 \text{ }^\circ\text{C}$ , 再加入  $N,N'$ -二环己基碳二亚胺 (DCC) (3.39 g, 16.5 mmol) 反应 1.5 h, 然后在  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  下反应 1.5 h, 最后于室温反应 4 h, 过滤白色固体, 加无水乙醚 (50 mL $\times$ 3) 稀释溶液, 用水 (50 mL $\times$ 2) 洗涤, 无水  $\text{MgSO}_4$  干燥后旋转蒸干. 用硅胶色谱柱分离, 使用石油醚/乙酸乙酯 (体积比 8:1) 分离纯化, 得到黄色油状 [1,2]-二硫戊环-3-戊酸-氯乙基酯, 产率 70%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 4.34 (t, 2H), 3.69 (t, 2H), 3.56 (m, 1H), 3.15 (m, 1H), 3.09 (m, 1H), 2.46 (m, 1H), 2.38 (t, 2H), 1.91 (m, 2H), 1.69 (m, 4H), 1.48 (m, 2H).

[1,2]-二硫戊环-3-戊酸-叠氮乙基酯的合成: 在 100 mL 的单口瓶中加入 [1,2]-二硫戊环-3-戊酸-氯乙基酯 (1.7 g, 6.4 mmol)、 $\text{NaN}_3$  (0.62 g, 9.5 mmol) 和 10 mL 干燥的 DMF, 在氮气保护下于  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  反应 2 d, 终止反应, 冷却至室温, 旋转蒸干. 将固体溶解于无水乙醚 (10 mL) 和水 (10 mL), 用无水乙醚萃取 (10 mL $\times$ 3), 合并有机层, 用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥, 旋转蒸干得到黄色油状产物.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 4.21 (t, 2H), 3.59 (m, 1H), 3.48 (t, 2H), 3.12 (m, 1H), 3.09 (m, 1H), 2.44 (m, 1H), 2.36 (t, 2H), 1.89 (m, 2H), 1.70 (m, 4H), 1.47 (m, 2H).

化合物 4 的合成: 将 5,10,15,20-四(4'-炔丙基氧苯基)-Zn(II)-卟啉 3 (104 mg, 0.12 mmol) 溶于 20 mL 四氢呋喃 (THF) 中, 将 6-脱氧-6-叠氮-全甲基化- $\beta$ -环糊精 (500 mg, 0.34 mmol) 溶于 20 mL THF 中, 在搅拌下混合, 再将  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (29 mg) 和 抗坏血酸钠 (23 mg) 溶解于水 (5 mL) 中后加入到上述溶液中, 混合溶液的颜色立刻变为棕色, 然后在几分钟内变为暗紫色, 加热至  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  反应 48 h. 将混合物旋转蒸干, 固体加入氯仿溶解, 过滤除去不溶物, 滤液旋转蒸干, 粗产品通过硅胶色谱柱分离, 使用氯仿/甲醇梯度 (体积比 50:1 ~ 30:1) 淋洗, 得到紫色产品, 产率为 40%.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 8.97 (bs, 8H), 8.15 (d, 8H), 7.95 (s, 4H), 7.38 (d, 8H), 5.47 (s, 6H), 5.33 (s, 2H), 5.23 ~ 5.06 (m, 21H), 4.81 (m, 3H), 4.22 ~ 3.13 (m, 303H), 2.73 (s, 1H); 元素分析 (% ,

$C_{242}H_{363}N_{13}O_{106}Zn \cdot 18H_2O$  计算值): C 52.15 (52.46), H 7.1 (7.26), N 3.34 (3.49); MALDI-MS,  $m/z$ : 5216 ( $M^+$ ).

化合物 5 的合成: 将化合物 4 (100 mg, 0.019 mmol) 溶于干燥的  $CH_2Cl_2$  (20 mL) 中, 加入 [1,2]-二硫戊环-3-戊酸-叠氮乙基酯 (60 mg, 0.23 mmol), 再加入  $Cu(CH_3CN)_4PF_6$  (10 mg, 0.02 mmol) 和 2,6-二甲基吡啶 (1  $\mu$ L, 0.01 mmol), 搅拌下常温反应 24 h. 将混合物旋转蒸干, 固体加入氯仿溶解, 过滤除去不溶物, 滤液旋转蒸干, 粗产品通过硅胶色谱柱分离, 使用氯仿/甲醇 (体积比 20:1) 淋洗, 得到紫色产品, 产率 80%.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 8.94 (d, 8H), 8.13 (d, 6H), 8.11 (d, 2H), 7.95 (s, 3H), 7.80 (s, 1H), 7.38 (d, 6H), 7.33 (d, 2H), 5.47 (s, 6H), 5.34 (s, 2H), 5.23 ~ 5.06 (m, 21H), 4.81 (m, 3H), 4.67 (t, 2H), 4.53 (t, 2H), 4.22 ~ 3.00 (m, 305H), 2.34 (m, 1H); 2.22 (t, 2H); 1.89 ~ 1.41 (m, 8H); IR (KBr),  $\bar{\nu}/cm^{-1}$ : 2930, 2820, 2592, 2098, 1734, 1603, 1502, 1467, 1351, 1291, 1159, 1103, 1033, 962, 851, 801, 690, 554; 元素分析 (%),  $C_{250}H_{380}N_{16}O_{108}S_2Zn \cdot 7H_2O$  计算值): C 53.55 (53.68), H 6.65 (7.10), N 4.12 (4.12); MALDI-MS,  $m/z$ : 5513 ( $[M+Na]^+$ ).

金纳米粒子 6 的制备: 在 100 mL 圆底烧瓶中, 将  $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$  (7 mg) 溶于 DMF (10 mL) 中, 将化合物 5 (10 mg) 和硼氢化钠 (11.4 mg) 溶于 DMF (10 mL) 中, 迅速混合两种溶液, 常温下避光搅拌反应 24 h, 抽滤, 用 200 mL DMF 洗涤, 除去未反应的化合物 5, 粗产品用 200 mL 乙醇/水 (体积比 1:9) 洗涤, 干燥, 得到产品. IR (KBr),  $\bar{\nu}/cm^{-1}$ : 2930, 2820, 2592, 2098, 1734, 1603, 1502, 1467, 1351, 1291, 1159, 1103, 1033, 962, 851, 801, 690, 554; 元素分析 (%): C 20.10, H 5.17, N 2.11; ICP (%): Au 58.88.

组装体 7 的制备: 向金纳米粒子 6 的水溶液中加入过量的  $C_{60}$ , 搅拌反应 1 h, 过滤去除未反应的  $C_{60}$ , 滤液进行紫外光谱和 TEM 表征.

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成及表征

化合物 4 和 5 均通过“Click”化学方法合成. 首先, 化合物 1 和吡咯在丙酸中回流缩合得到化合物 2; 继续与醋酸锌配位后得到化合物 3; 然后在抗坏血酸钠和  $CuSO_4$  的催化下, 与 6-脱氧-6-叠氮-全甲基化- $\beta$ -环糊精通过环加成反应得到不对称的环糊精修饰卟啉衍生物 4; 最后, 与 [1,2]-二硫戊环-3-戊酸-叠氮乙基酯在  $Cu(CH_3CN)_4PF_6$  催化下反应得到化合物 5. 在最后进行的环化反应中, 直接使用  $Cu(+1)$  为催化剂, 因为抗坏血酸钠会把二硫基还原, 导致无法得到目标产物. 所有化合物均通过核磁共振和质谱表征.

### 2.2 化合物 4 和 5 构象的确定

采用 NMR 谱分析了化合物 4 在有机溶液和水溶液中的构象. 化合物 4 的构象与前文<sup>[22]</sup>报道的对称的环糊精-卟啉衍生物的性质类似. 在氯仿和水中都具有很好的溶解性, 但在  $CDCl_3$  中与在  $D_2O$  中的核磁谱图完全不同, 如支持信息图 1 所示 (见本文电子刊支持信息, <http://www.cjcu.edu.cn>). 在  $CDCl_3$  中, 化合物 4 的 4 个在低场的峰 ( $\delta=8.97, 8.15, 7.95$  和  $7.38$ ) 分别归属于吡咯环、邻苯基、三唑环和间苯基上的质子. 然而, 在  $D_2O$  中, 吡咯环和苯基部分的质子峰裂分成几个不同部分, 同时伴有一些峰的位移. 另外, 在  $\delta -0.5 \sim 2$  范围内出现了一系列新的质子峰. 以上结果表明化合物 4 在 2 种溶剂中所处的构象不同.

化合物 4 在  $D_2O$  中的 NOESY 谱 (如支持信息图 2 所示, 见本文电子刊支持信息, <http://www.cjcu.edu.cn>) 也显示其大口端的  $OCH_3$  质子与卟啉上的吡咯环和苯基部分的质子存在相关峰, 表明环糊精的大口端靠近吡咯和苯基部分, 因此化合物 4 在水溶液中有部分或者全部的环糊精糖单元发生了自包结, 使甲基化环糊精中的部分甲基化吡喃葡萄糖单元绕吡喃葡萄糖之间的 1,4-糖苷键旋转了  $360^\circ$  并包结到卟啉核上. 通过核磁氢的比例计算得出, 此化合物中 2 个对称环糊精的单元包结到卟啉核上, 而另一个环糊精单元由于空间位阻的缘故在水溶液中处于自由伸展状态. 此结论与前文<sup>[22]</sup>结果一致.

化合物 **4** 剩下的一个炔基经“Click”反应得到的化合物 **5** 与化合物 **4** 在<sup>1</sup>H NMR 谱图低场区域出峰位置相同(如支持信息图 3 所示,见本文电子刊支持信息, <http://www.cjcu.edu.cn>),说明修饰了硫辛酸基以后,化合物 **5** 在水中仍保持化合物 **4** 的原有构象。

### 2.3 金纳米粒子 **6** 的表征

在金纳米粒子 **6** 的制备过程中,可溶的氯金酸被还原成金核,二硫键被还原吸附到金表面,得到 S—Au 键,从而把原来的 S—S 键打破.假定金纳米粒子为球形,单个化合物 **5** 在金纳米粒子上的平均数目为  $N$ ,单个化合物 **5** 在纳米粒子上的表面积为  $\Psi$ ,以上参数可通过式(1)~(4)求得:

$$n_{\text{Au-NPs}} = \frac{W_{\text{Au}}}{D_{\text{Au}}(4/3)\pi r^3 N_{\text{A}}} \quad (1)$$

$$n_{\text{CD}} = \frac{W_{\text{CD}}}{M_{\text{WCD}}} \quad (2)$$

$$N = \frac{n_{\text{CD}}}{n_{\text{Au-NPs}}} = \frac{W_{\text{CD}} \cdot D_{\text{Au}}(4/3)\pi r^3 N_{\text{A}}}{W_{\text{Au}} M_{\text{WCD}}} \quad (3)$$

$$\Psi = \frac{S_{\text{Au}}}{N} \quad (4)$$

式中,  $n_{\text{Au-NPs}}$  和  $n_{\text{CD}}$  分别为金纳米粒子和化合物 **5** 的摩尔量;  $W_{\text{Au}}$ ,  $W_{\text{CD}}$  和  $D_{\text{Au}}$  分别为金的含量、环糊精含量和金的密度;  $r$  为金纳米粒子的半径;  $N_{\text{A}}$  为阿伏加德罗常数( $6.02 \times 10^{23}$ );  $M_{\text{WCD}}$  为化合物 **5** 的分子量;  $S_{\text{Au-NP}}$  为金纳米粒子的表面积.利用元素分析和 ICP 的测定结果,从式(3)可计算出化合物 **5** 单元在一个金纳米粒子的平均个数约为 6 个。

### 2.4 红外光谱、紫外光谱及透射电子显微镜表征

通过分析红外光谱数据发现,金纳米粒子 **6** 与化合物 **5** 差别较大.金纳米粒子 **6** 在  $2592 \text{ cm}^{-1}$  处未出现 S—H 键的伸缩振动,说明化合物 **5** 吸附到了金表面,因为未反应的 S—S 键会被  $\text{NaBH}_4$  还原成 S—H 键.另外,由紫外光谱(图 1)可见,金纳米粒子 **6** 在 522 nm 处出现了 Au 的等离子体共振(SPR)吸收峰,证明 Au 纳米粒子已形成.同时,424 nm 处出现卟啉的吸收峰,说明化合物 **5** 已吸附到 Au 核上,形成了纳米粒子 **6**.当其进一步与  $\text{C}_{60}$  作用后,在 264 和 345 nm 处出现了 2 个新的吸收峰,为  $\text{C}_{60}$  的特征吸收峰,说明  $\text{C}_{60}$  与金纳米粒子作用得到组装体 **7**.

TEM 结果(图 2)也证明了金纳米粒子 **6** 和组装体 **7** 的生成.由图 2(A)和(B)可见,金纳米粒子的直径为  $(5.0 \pm 0.8) \text{ nm}$ .当与  $\text{C}_{60}$  形成组装体后,粒子的粒径增大,并形成网状聚集体[图 2(C)和(D)].按照前文<sup>[12]</sup>结果,导致这种网状金纳米粒子形成的原因可能是 2 个不同金纳米粒子上自由伸展的 2 个环糊精大口同时通过疏水相互作用包结 1 个

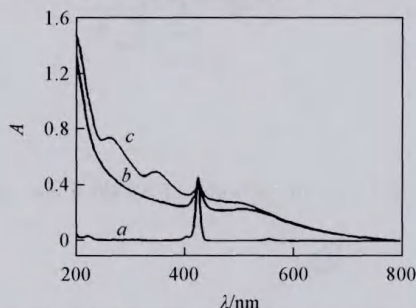


Fig. 1 UV-Vis spectra in aqueous of compound **5** (a) (0.1 mg/mL), compound **6** (b) (0.1 mg/mL) and aggregate **7** (c) (0.1 mg/mL)

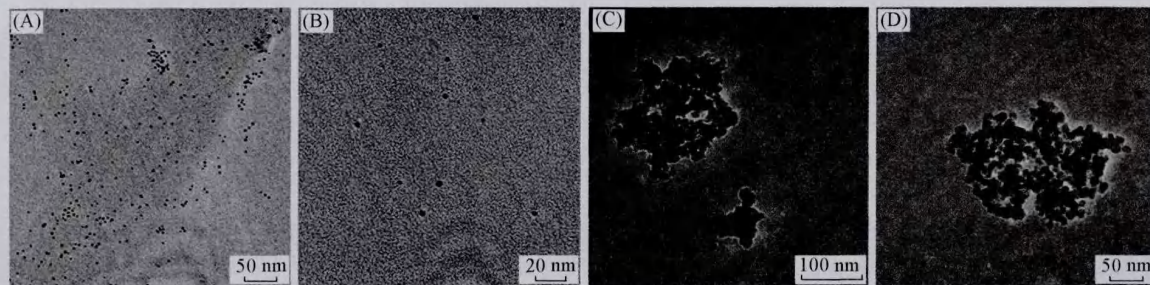


Fig. 2 TEM images of Au nanoparticles **6** (A, B) (0.01 mg/mL) and aggregates **7** (C, D) (0.01 mg/mL)

$C_{60}$ 所致. 图3示出了金纳米粒子6和组装体7的合成途径以及组装体7的可能组装模式.

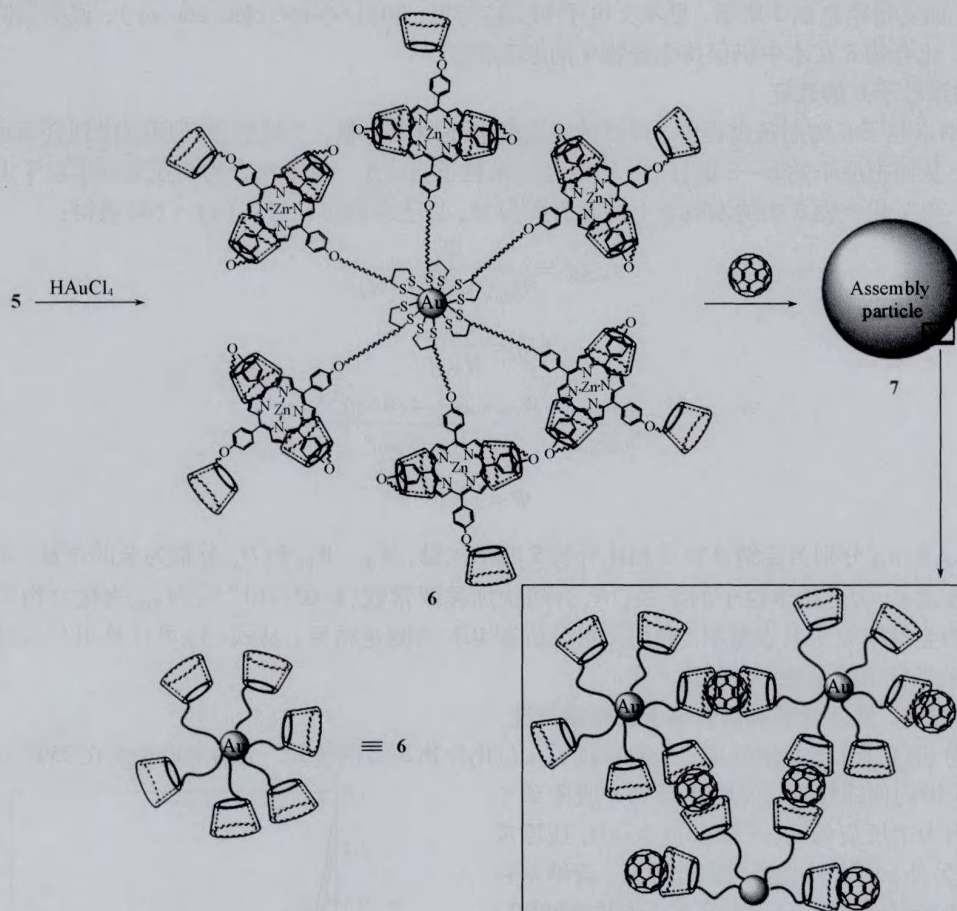


Fig. 3 Synthesis routes of AuNPs 6 and aggregates 7 and the possible assembly model of aggregates 7

### 3 结 论

合成了一个不对称的环糊精修饰卟啉衍生物5, 利用该化合物上的S—S键与金表面的作用得到化合物5修饰的水溶性金纳米粒子6. 该金纳米粒子与 $C_{60}$ 进一步作用得到网状结构金纳米组装体7.  $C_{60}$ 在组装体中起到了“分子交联剂”的作用. 由于该组装体中同时含有 $C_{60}$ 、金纳米粒子及卟啉等功能组分, 因此这类金纳米组装体有望在生物和材料等领域展示应用前景.

### 参 考 文 献

- [1] Godin B., Tasciotti E., Liu X., Serda R. E., Ferrari M., *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44(10), 979—989
- [2] Guo S., Wang E., *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44(7), 491—500
- [3] Ray P. C., *Chem. Rev.*, **2010**, 110(9), 5332—5365
- [4] Sun H. Q., Liu M., Cao X. L., Cui X. H., Shi J., Guo X. X., Chen Y., Liu Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2011**, 32(4), 879—884(孙焕泉, 刘敏, 曹绪龙, 崔晓红, 石静, 郭晓轩, 陈湧, 刘育. 高等学校化学学报, **2011**, 32(4), 879—884)
- [5] Crespo-Biel O., Dordi B., Reinhoudt D. N., Huskens J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7594—7600
- [6] Zeng Q., Marthi R., McNally A., Dickinson C., Keyes T. E., Forster R. J., *Langmuir*, **2010**, 26(2), 1325—1333
- [7] Kimura M., Saito Y., Ohta K., Hanabusa K., Shirai H., Kobayashi N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5274—5275
- [8] Zhao A. T., Xiong Y. L., Zeng H. P., *Chem. J. Chinese Universities*, **2011**, 32(5), 1094—1099(赵爱婷, 熊艳玲, 曾和平. 高等学校化学学报, **2011**, 32(5), 1094—1099)
- [9] Huang Z. Y., Liang G. C., Fan L. Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2011**, 32(11), 2630—2634(黄紫洋, 梁广超, 范楼珍. 高等

- 学校化学学报, 2011, 32(11), 2630—2634)
- [10] Turro N. J., Chen J. Y. C., Sartori E., Ruzzi M., Marti A., Lawler R., Jockusch S., López-Gejo J., Komatsu K., Murata Y., *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43(2), 335—345
- [11] Murthy C. N., Geckeler K. E., *Chem. Commun.*, 2001, 1194—1195
- [12] Liu Y., Wang H., Liang P., Zhang H. Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 2690—2694
- [13] Liu Y., Wang H., Chen Y., Ke C. F., Liu M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 657—666
- [14] Liu Y., Chen G. S., Zhang N., Chen J., Zhao Y. L., *Nano Lett.*, 2006, 6(10), 2196—2200
- [15] Liu Y., Yang Z. X., Chen Y., Song Y., Shao N., *ACS Nano*, 2008, 2(3), 554—560
- [16] Guan Z., Wang Y., Chen Y., Zhang L., Zhang Y., *Tetrahedron*, 2009, 65, 1125—1129
- [17] Sugou K., Sasaki K., Kitajima K., Iwaki T., Kuroda Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 1182—1183
- [18] Nobukuni H., Shimazaki Y., Tani F., Naruta Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 8975—8978
- [19] Boyd P. D. W., Reed C. A., *Acc. Chem. Res.*, 2005, 38, 235—242
- [20] Guldi D. M., Gouloumis A., Vazquez P., Torres T., Georgakilas V., Prato M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 5811—5813
- [21] Fathalla M., Li S. C., Diebold U., Alb A., Jayawickramarajah J., *Chem. Commun.*, 2009, 4209—4211
- [22] Liu Y., Ke C. F., Zhang H. Y., Cui J., Ding F., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 600—605
- [23] Hocquelet C., Blu J., Jankowski C. K., Arseneau S., Buisson D., Maucclair L., *Tetrahedron*, 2006, 62, 11963—11971
- [24] Sieczkowska B., Millaruelo M., Messerschmidt M., Voit B., *Macromolecules*, 2007, 40, 2361—2370

## Network Gold Nanoparticle Aggregates Mediated by C<sub>60</sub>

LI Liang<sup>1,2</sup>, ZHANG Heng-Yi<sup>1</sup>, ZHAO Jin<sup>1</sup>, LIU Yu<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Elemento-organic Chemistry, Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

**Abstract** Metal nanoassemblies have attracted considerable attention in the fields of nanotechnology and biotechnology, due to their unique chemical/optical, electronic and magnetic properties. The “Click chemistry” reaction of permethyl- $\beta$ -cyclodextrin with porphyrin units led to the formation of a new asymmetric cyclodextrin-modified porphyrin derivative, which was characterized by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS). After reaction of the derivative with chloroauric acid, the water-soluble gold nanoparticles (AuNPs) were obtained. The average particle size of AuNPs determined *via* transmission electron microscopy (TEM) was (5.0±0.8) nm. Then upon interaction with C<sub>60</sub>, the network aggregates were formed, and their structures were confirmed by UV-Vis absorption spectroscopy and TEM. The results showed that the fullerenes acted as a sort of “molecular glue”, leading to the formation of soluble network aggregates, which may provide a new potential application in bioactive nanoscale materials.

**Keywords** Cyclodextrin; Porphyrin; Gold nanoparticle; C<sub>60</sub>

(Ed.: P, H, N, K)