

聚阳离子糖缀物氢键诱导 TPPS 手性聚集^{*}

郝 晶 李 昂 刘 勇 马如江 史林启 安英丽^{**}

(功能高分子材料教育部重点实验室 南开大学高分子化学研究所 天津化学化工协同创新中心 天津 300071)

摘 要 利用原子转移自由基聚合(ATRP)方法制备了亲水性嵌段聚合物聚乙二醇-*b*-聚甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(PEG-*b*-PDMAEMA),并通过季铵化反应,得到侧链接枝不同单糖分子(葡萄糖、半乳糖、甘露糖)的聚阳离子糖缀物 PEG-*b*-P(DMAEMA-*co*-DMAEMA-Sac) (Monosaccharide). 研究了该聚合物与 5,10,15,20-四(对磺酸基苯基)-卟啉(TPPS)在水溶液中的复合自组装行为. 研究表明,TPPS 在该组装体中以 J-聚集体形式存在且显示超分子手性特征. 手性信号的产生是聚合物侧链糖单元 C(4)和 C(5)上的羟基与 TPPS 通过非共价键——氢键相互作用的结果,因此手性信号方向应与糖单元构型有关. 通过对比单糖构型发现,具有(4*S*,5*R*)构型的糖单元可诱导 TPPS 产生 424 nm 正 Cotton 效应和 490 nm 负 Cotton 效应的聚集体,具有(4*R*,5*R*)构型的糖单元可诱导 TPPS 产生 424 nm 负 Cotton 效应和 490 nm 正 Cotton 效应的聚集体.

关键词 自组装,超分子手性,J-聚集,氢键

20 世纪 60 年代以来,超分子化学迅猛发展,所谓超分子是指分子间通过非共价作用力(静电、疏水、配位、氢键、主客体相互作用等)结合而形成的一种具有特殊结构和功能的分子集合体^[1]. 手性作为自然界的基本属性几乎无处不在,手性分子的研究价值也已经被众多学者发现^[2]. 手性超分子概念的提出将两者有机结合起来,它是一种通过分子识别和分子组装过程形成的具有手性特征的超分子有序聚集体^[3].

卟啉化合物广泛存在于自然界生命体中,不仅在生命科学领域发挥重大作用,而且也是超分子化学,特别是手性超分子方面的研究热点^[4,5]. 5,10,15,20-四(对磺酸基苯基)-卟啉(TPPS)分子内部呈高度共轭体系,且具有离子型基团,可通过静电相互作用、 π - π 堆积作用发生聚集^[6]. 虽然 TPPS 属于非手性分子,但不对称驱动力的引入能够产生不对称破缺,从而促进 TPPS 有序手性聚集体的形成^[7,8]. 常见的手性引入方法包括流体力学作用^[9,10]、取代基位阻^[11]、小分子诱导^[12,13]等. 目前为止常见的小分子诱导剂主要为氨基酸类. 在糖化学研究领域,单糖分子具有多个手性中心,经常作为手性源用于合成药物中间体^[14]以及

作为选择剂用于手性拆分^[15]. 但是,糖分子向 TPPS 超分子结构的手性传递过程的报道却很少见. 这是由于糖分子含有大量羟基,与糖相关的分子识别主要基于氢键相互作用^[16]. 同时,糖类分子溶剂选择性强,大多存在于水溶液体系,水溶液中大量存在的氢键会干扰糖分子与受体之间的氢键作用,因而不利于手性传递. 本组曾报道聚合物聚乙二醇-*b*-聚甲基丙烯酸 *N,N*-二甲氨基乙酯(PEG-*b*-PDMAEMA)在水溶液中可以与 TPPS 分子形成静电胶束^[17]. 胶束核内部具有相对致密、含水量较低等特征^[18],我们认为这将有利于糖分子与 TPPS 间的相互作用,进而增强糖分子向 TPPS 聚集体的手性传递效率.

因此,本文设计合成了由共价键修饰糖单元的 PEG-*b*-P(DMAEMA-*co*-DMAEMA-Sac)系列聚合物,使其与 TPPS 分子在水溶液中形成静电复合胶束(示意图 1),研究了复合胶束中 TPPS 聚集体的手性特征及其手性来源.

1 实验部分

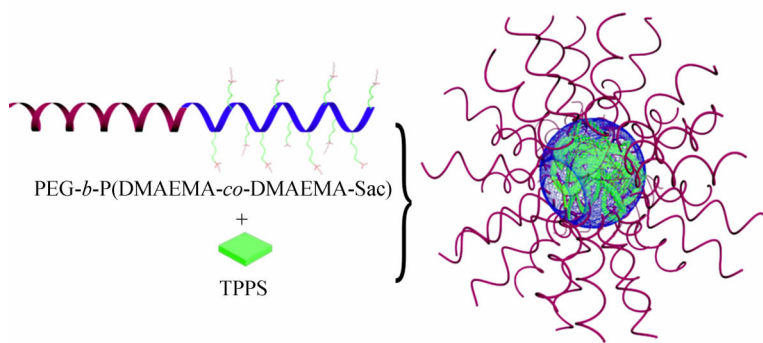
1.1 材料与试剂

甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA,

^{*} 2014-01-26 收稿,2014-03-14 修稿;国家自然科学基金(基金号 91127045,51390483,21274001)、国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2011CB932503)和教育部长江学者和创新团队发展计划(项目号 IRT1257)资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: anyingli@nankai.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14029



置于 40 ℃ 水浴中反应 24 h. 反应结束后, 加入 25 mL 二氯甲烷, 空气中搅拌过夜. 然后用中性氧化铝层析柱除去溶液中的铜离子, 冷冻干燥后得到白色产物.

1.3 Glucose-Br 的合成

称取 1.7 g Na_2CO_3 、5.0 g Glucose- NH_2 于反应瓶中, 加入 15 mL 蒸馏水搅拌溶解. 在冰水浴条件下缓慢滴入 2.5 mL 3-溴丙酰氯, 并补充适量蒸馏水, 完成后溶液呈白色混浊状, 室温搅拌 12 h. 将反应液倒入 200 mL 无水乙醇中, 再用 300 mL 乙醚沉淀, 所得沉淀物经抽滤及真空烘干后, 得到白色产物, 产率 70.13% (示意图 2, 式(3)).

1.4 PEG-*b*-P (DMAEMA-*co*-DMAEMA-Glu) (glucose) 的合成

利用季铵化反应^[22], 将溴化葡萄糖分子修饰到大分子 PEG-*b*-PDMAEMA (示意图 2, 式(4)) 的步骤如下: 称取 0.26 g PEG-*b*-PDMAEMA 和 2.5 g glucose-Br 分别溶解于 5 mL 和 2 mL 的蒸馏水中, 充分超声至完全溶解. 混合均匀后将二者转移至反应瓶中, 常温搅拌 3 天. 用蒸馏水透析 3 天, 冷冻干燥后得到白色产物.

1.5 PEG-*b*-P (DMAEMA-*co*-DMAEMA-Glu) / TPPS 静电复合胶束的制备

将 PEG-*b*-P (DMAEMA-*co*-DMAEMA-Glu) 溶解于 pH 1.0 的酸水中, 得到糖单元浓度为 10 mmol/L 的聚合物溶液. 然后, 将 TPPS 溶解于蒸馏水中得到 10 $\mu\text{mol/L}$ 的吡啶溶液. 将二者等体积混合后, 得到黄绿色溶液.

1.6 仪器及测试

透射电子显微镜 (TEM), Tecnai G2 20 S-TWIN, 加速电压 220 kV, 将一滴复合胶束样品滴到电镜铜网上, 真空烘箱室温干燥 12 h 后待测.

圆二色光谱仪 (CD) (MOS-500, BioLogic, France), circular dichroism (圆二色) 测量模式, 扫描范围 350 ~ 550 nm, 狭缝宽 2 nm, 激发光 (氙灯) 功率 150 W, 步长 1 nm, 采集时间 1 s, 扫描次数为 3 次, 石英比色皿光径 10 mm, 利用 TCU-250 控温模块控制实验温度为 25 ℃.

Varian UNITY plus-400 核磁共振波谱仪 (美国), $^1\text{H-NMR}$ 谱通过 Varian Mercury Plus 400 (400 MHz) 在 25 ℃ 下测试, 所用氘代试剂为重水 (D_2O , $\delta = 4.70$), 四甲基硅烷 (TMS) 为内标. 2D NOSEY 谱是将制好样的胶束样品进行冷冻干燥, 然后复溶于 $\text{DMSO-}d_6$ 试剂中, 在 25 ℃ 下由

Bruker AVANCE III 400 MHz 核磁仪记录的.

TU-1810 紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司), 光谱测试模式, 扫描范围 350 ~ 550 nm, 步长 1 nm, 采集时间 1 s, 扫描次数为 3 次, 石英比色皿光径 10 mm, 实验温度为 25 ℃.

光子相关光谱仪, BI-9000AT 相关器, BI-200SM 光度计, 国产固体激光器, 激光波长为 532 nm. 将 1.5 mL 复合胶束样品用 200 nm 亲水滤膜除尘后待测.

2 结果与讨论

2.1 PEG-*b*-P (DMAEMA-*co*-DMAEMA-Glu) 的合成表征

本文利用 3-溴丙酰氯对氨基葡萄糖进行改性, 其 $^1\text{H-NMR}$ 表征结果见图 1. 通过谱图对比可以看出, 酰化反应后在 $\delta = 2.91$ 和 $\delta = 3.66$ 处出现新的特征峰, 表明我们成功得到了 glucose-Br 分子.

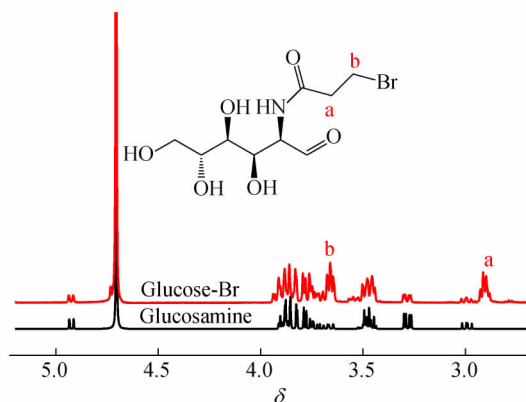


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of glucosamine and glucose-Br in D_2O

图 2 是 $\text{PEG}_{45}\text{-}b\text{-PDMAEMA}_{70}$ 和 $\text{PEG}_{45}\text{-}b\text{-}(\text{DMAEMA}_{20}\text{-}co\text{-MAEMA-Glu}_{50})$ 在 D_2O 中的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 如图 2 (A) 所示, 聚合物 $\text{PEG}_{45}\text{-}b\text{-PDMAEMA}_{70}$ 的特征峰归属分别为: PEG 主链 $-\text{CH}_2-$ ($\delta = 3.67$), PDMAEMA 侧链 $-\text{CH}_2-$ ($\delta = 4.39, 3.57$) 以及 $-\text{CH}_3$ ($\delta = 2.99$). 对比图 2 (A)、2 (B) 发现, 修饰单糖分子后在 $\delta = 3.75 \sim 3.95$ 之间和 $\delta = 3.24$ 处出现新的特征峰. 根据文献记载^[23], 我们将 $\delta = 3.24$ 处特征峰归属于糖单元上的 $\text{H}-\text{C}(4)$ 和 $\text{H}-\text{C}(5)$. 结果表明我们成功得到聚阳离子糖缀物 $\text{PEG}_{45}\text{-}b\text{-P}(\text{DMAEMA}_{20}\text{-}co\text{-DMAEMA-Glu}_{50})$, 糖单元修饰度为 71.43%. 通过改变投料比, 我们还得到了其他糖单元修饰度分

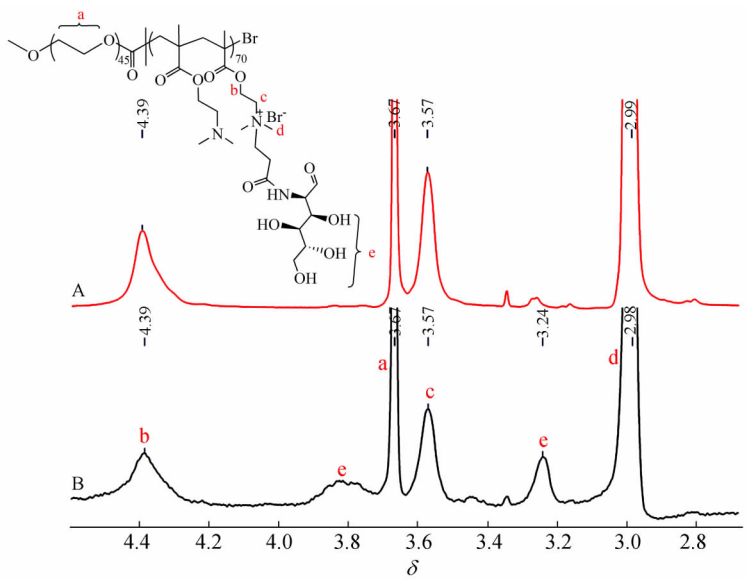


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of (a) $\text{PEG}_{45}\text{-}b\text{-PDMAEMA}_{70}$ and (b) $\text{PEG}_{45}\text{-}b\text{-(DMAEMA}_{20}\text{-co-MAEMA-Glu}_{50})$ in D_2O

别为 100%、85.7%、21.4% 和 14.3% 的聚合物，其糖单元数目分别为 70、60、15 和 10。

2.2 PEG-*b*-P(DMAEMA-co-DMAEMA-Glu)/TPPS 静电复合胶束的结构表征

利用动态光散射在 90° 散射角对 $\text{PEG}_{45}\text{-}b\text{-P(DMAEMA}_{20}\text{-co-DMAEMA-Glu}_{50})$ 和 TPPS 在 pH

1.0 酸性水溶液中组成的静电复合胶束进行了表征，其流体力学直径分布如图 3 右图所示。复合胶束的粒径为 80 ~ 110 nm，但体系中同时也存在部分未形成复合胶束的聚合物，粒径在 8 nm 左右。由 TEM 照片观测到胶束直径为 80 nm 左右，形貌为球状。

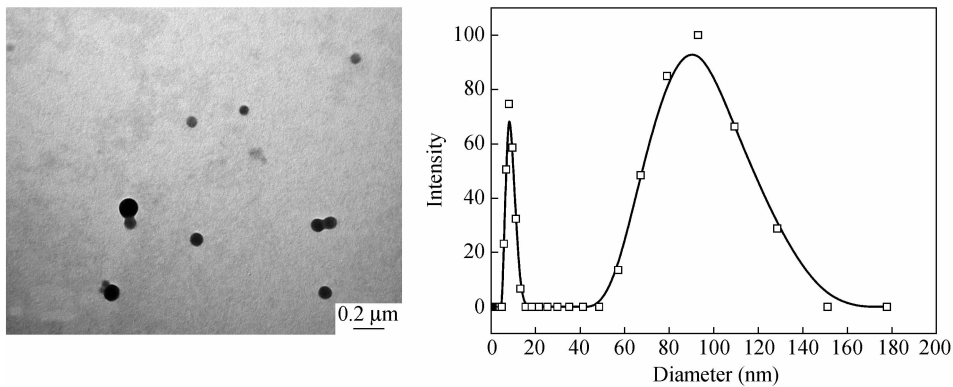


Fig. 3 TEM image and hydrodynamic diameter distribution of $\text{PEG}_{45}\text{-}b\text{-P(DMAEMA}_{20}\text{-co-DMAEMA-Glu}_{50})/\text{TPPS}$ complex micelles in pH 1.0 aqueous solution

2.3 静电复合胶束中 TPPS 的聚集行为及手性特征

我们对 $\text{PEG-}b\text{-P(DMAEMA-co-DMAEMA-Glu)}/\text{TPPS}$ 静电复合胶束样品进行了圆二色光谱和紫外-可见光谱表征(图 4)。紫外吸收曲线显示，该复合胶束在 424 nm 和 490 nm 处出现明显的特征吸收峰。水溶液中 TPPS 的 pK_a 约为 4.9，当 $\text{pH} < 4.9$ 时，TPPS 以质子化形式 $\text{H}_4\text{TPPS}^{2+}$ 存在，

490 nm 处吸收峰是 $\text{H}_4\text{TPPS}^{2+}$ 的 Soret 带吸收峰红移所致，由此可见 TPPS 在该复合胶束中主要以 J-聚集形式存在。424 nm 处的较弱吸收峰属于 TPPS 的 H-band 吸收^[24]。在圆二色谱图中，在 490 nm 和 424 nm 附近分别观测到裂分的负 Cotton 效应和正 Cotton 效应，这与紫外-可见光谱图中 J-聚集的吸收峰位置相对应，可以说明手性来自于 TPPS 的 J-聚集集体中发色团单体之间的激子耦合

裂分. 随着单糖分子接枝度由 0% 上升到接近 100% ,CD 信号振幅明显增强. 由此可以说明在不同糖接枝度的静电复合胶束样品中 TPPS 有着相

同的手性聚集现象,且手性聚集程度随糖接枝度的增高而增大.

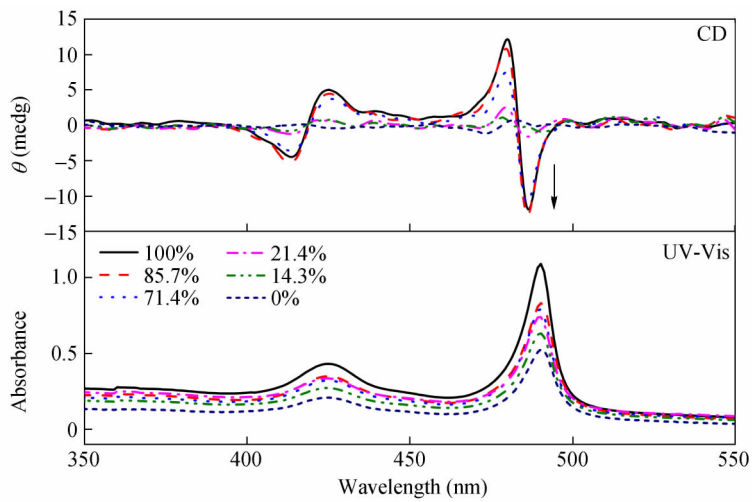


Fig. 4 CD and UV-Vis spectra of PEG-*b*-P(DMAEMA-*co*-DMAEMA-Glu)/TPPS complex micelles with various grafting degrees of glucose-Br in pH 1.0 aqueous solution

2.4 TPPS 在静电复合胶束内部产生超分子手性聚集的机理探究

为排除体系中可能存在的残余小分子影响,我们将 glucose-NH₂ 和 glucose-Br 分子按照相同糖浓度 (5 mmol/L) 分别与 PEG-*b*-PDMAEMA、TPPS 在 pH = 1.0 的酸性水溶液中混合,并进行圆二色表征. 如图 5(a) 所示,二者均可诱导 TPPS 产生微弱的 Cotton 效应,在 H-band 与 J-band 区均为正信号. 而 PEG-*b*-P(DMAEMA-*co*-DMAEMA-Glu)/TPPS 复合胶束的 CD 信号在 H-band 与 J-

band 处呈现相反 Cotton 效应. 根据文献中的结果,前者属于 TPPS 受小分子诱导形成聚集体并吸附至聚合物链的结果^[12],后者属于 TPPS 吸附至聚合物链段后由聚合物侧链基团诱导形成的手性聚集体^[25].

此外,为研究手性信号产生机理,本文尝试采用与单糖分子具有相同骨架结构的溴庚烷代替溴化葡萄糖. 在 THF 体系中进行季铵化反应^[26],得到修饰度不同的 PEG-*b*-P(DMAEMA-*co*-DMAEMA-Hep) (heptane) 系列聚合物. 并制备与

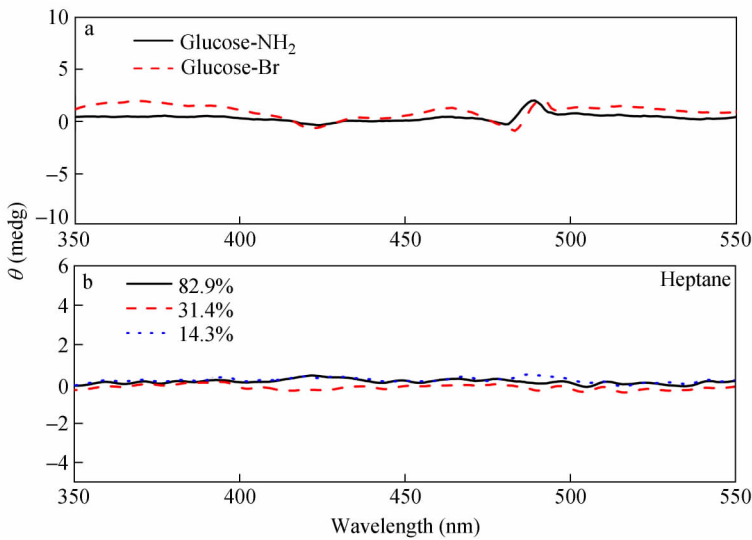


Fig. 5 CD spectra of (a) PEG-*b*-PDMAEMA/TPPS complex micelles in the presence of glucose-NH₂ and glucose-Br and (b) PEG-*b*-P(DMAEMA-*co*-DMAEMA-Hep)/TPPS complex micelles in pH = 1.0 aqueous solution

glucose 系列样品相同浓度的静电复合胶束样品,进行圆二色表征.如图 5(b)所示,随着溴庚烷修饰度从 14.3% 升高到 82.9%,始终未发现手性信号.由此可以说明,手性信号的产生并非源于骨架位阻,而很可能是侧链糖单元上羟基与 TPPS 相互作用的结果.

为避免水体系中大量氢键干扰,本文将 PEG₄₅-b-P(DMAEMA₂₀-co-DMAEMA-Glu₅₀)/TPPS

静电复合胶束样品冷冻干燥后复溶于 DMSO-*d*₆ 中进行 2D NOESY 表征.如图 6 所示,可以观测到 H-TPPS($\delta = 11.04$) 和 H-Glucose($\delta = 3.36$) 间的相关峰,说明 TPPS 和糖单元在静电胶束核内部距离足够接近并存在相互作用.在组成超分子组装体的非共价驱动力中,羟基与 TPPS 的相互作用很可能属于分子间氢键.

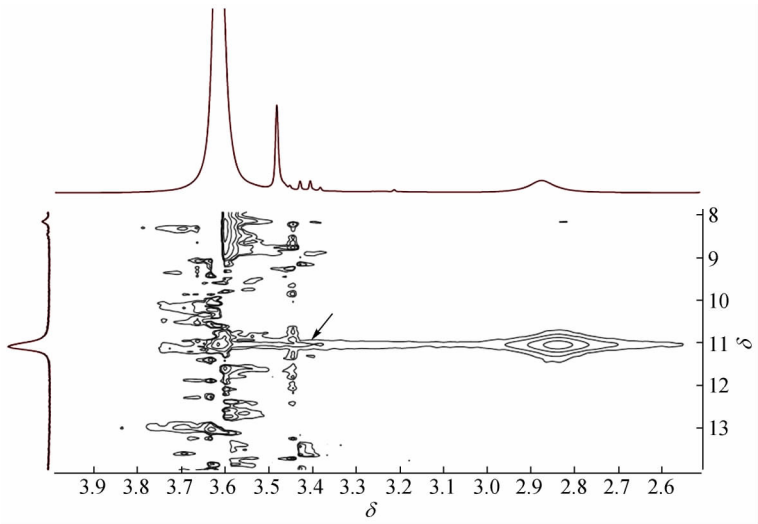


Fig. 6 Portion of 400 MHz NOESY spectrum of PEG₄₅-b-P(DMAEMA₂₀-co-DMAEMA-Glu₅₀)/TPPS complex micelle in DMSO-*d*₆

为进一步探究糖单元上羟基与 TPPS 相互作用机理,我们选取不同构型糖分子做对比试验.利用类似方法,成功合成了 PEG-*b*-P(DMAEMA-co-DMAEMA-Gal)(galactose) 和 PEG-*b*-P(DMAEMA-co-DMAEMA-Man)(mannose) 系列聚合物.如图 7 所示,不同构型的糖单元诱导产生不同类型的手性信号,且手性信号强度仍随糖分子修饰度增加

而增强.表 1 总结了不同模型糖的分子结构、手性碳构型及对应的糖缀物与 TPPS 形成的复合体的手性裂分信号:葡萄糖胺和半乳糖胺诱导产生的手性信号相反,对比二者的手性碳原子构型发现只有 C(4) 的构型相反,C(2)、C(3) 和 C(5) 的构型相同,可知 C(4) 的构型与手性信号的产生有关.与此同时,葡萄糖胺和甘露糖胺的手性表征结

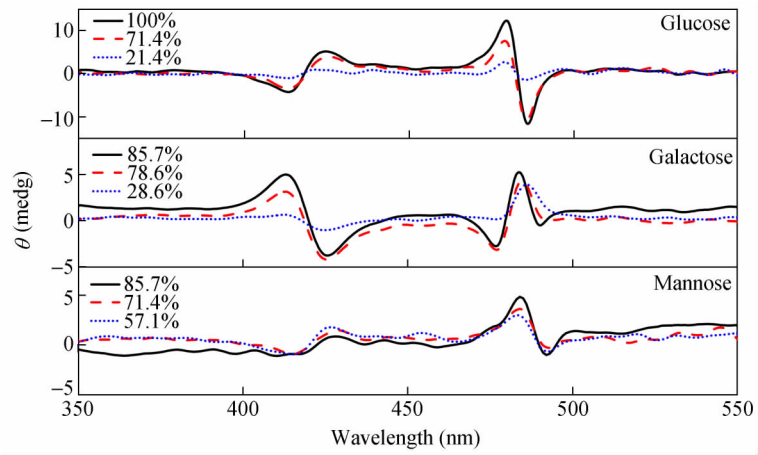
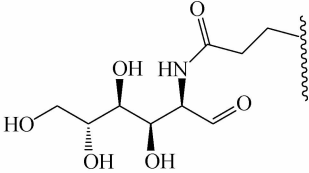
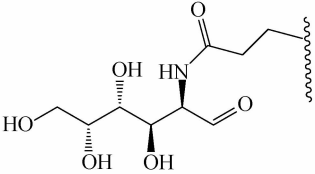
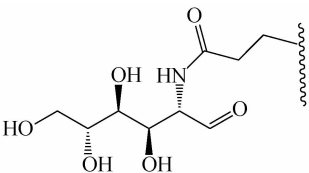


Fig. 7 CD spectra of complex micelles of TPPS and PEG-*b*-PDMAEMA modified by glucose-Br, galactose-Br and mannose-Br at different degrees of grafting in pH 1.0 aqueous solution

果相同,二者的 C(2) 构型相反,C(3)、C(4)、C(5) 的构型相同. 综上,可以推测手性裂分信号方向与 C(3) 和 C(4) 或者 C(4) 和 C(5) 的相对构型有关. 结合 2D NOESY 谱图的相关峰位置,可以判断,TPPS 的 J-聚集体手性裂分信号方向与糖单元上 C(4) 和 C(5) 的相对构型有关.

Table 1 Relationship between Cotton effects and configurations of side groups

Name	Side chain structure	Configuration of chiral carbon centers	Cotton signal
PEG- <i>b</i> -P(DMAEMA- <i>co</i> -DMAEMA-Glu)		2R,3R,4S,5R	424 nm-positive 490 nm-negative
PEG- <i>b</i> -P(DMAEMA- <i>co</i> -DMAEMA-Gal)		2R,3R,4R,5R	424 nm-negative 490 nm-positive
PEG- <i>b</i> -P(DMAEMA- <i>co</i> -DMAEMA-Man)		2S,3R,4S,5R	424 nm-positive 490 nm-negative

3 结论

通过 ATRP 和季铵化反应成功合成了系列聚阳离子糖缀物 PEG-*b*-P(DMAEMA-*co*-DMAEMA-Sac). 该糖缀物与 TPPS 可以在 pH = 1.0 酸性水溶液中通过静电相互作用自组装形成复合聚集体,TEM、DLS 表征结果显示该复合体呈球型形貌,平均粒径在 80 nm 左右. 紫外可见光谱与圆二

色光谱显示,TPPS 在该复合胶束中以 J-聚集形式存在,并具有超分子手性特征. 通过对比试验得出,该手性特征来源于复合胶束核区糖分子上的羟基基团与 TPPS 的 J-聚集体间的作用,这一作用很可能为氢键相互作用. 进一步对比试验显示,该复合体超分子手性信号方向与所接枝糖分子 C(4) 和 C(5) 2 个碳原子构型有关.

REFERENCES

1 Steed J W, Atwood J L. Supramolecular Chemistry. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2009. 1 ~ 4

2 Testa B, Mayer J M. In: Jucker E, ed. Progress in Drug Research. Basel: Birkhsuser, 1988. 249 ~ 303

3 Lehn J M. Angew Chem Int Ed, 1988, 27: 89 ~ 112

4 Chai Zhihua(柴志华), Ma Rujiang(马如江), Zhang Zhenkun(张珍坤), Shi Linqi(史林启). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (10): 1108 ~ 1117

5 Qiu H B, Xie J J, Che S A. Chem Commun, 2011, 47: 2607 ~ 2609

6 Würthner F, Kaiser T E, Saha Möller C R. Angew Chem Int Ed, 2011, 50: 3376 ~ 3410

7 Ohno O, Kaizu Y, Kobayashi H. J Chem Phys, 1993, 99: 4128 ~ 4139

8 Zhang Liyan(张立岩), Li Yan(李岩), Zhao Lizhi(赵莉芝), Liu Xue(刘学), Wang Xin(王鑫), Ma Rujiang(马如江), An Yingli(安英丽), Shi Linqi(史林启). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2010, (31): 2500 ~ 2505

9 Ribó J M, Crusats J, Sagués F, Claret J, Rubires R. Science, 2001, 292: 2063 ~ 2066

10 Crusats J, El-Hachemi Z, Ribó J M. Chem Soc Rev, 2010, 39: 569 ~ 577

11 Zhang L, Tian Y, Liu M H. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13: 17205 ~ 17209

- 12 Zhao L Z, Wang X, Li Y, Ma R J, An Y L, Shi L Q. *Macromolecules*, 2009, 42: 6253 ~ 6260
- 13 Micali N, Villari V, Castriciano M A, Romeo A, Monsù Scolaro L. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 8289 ~ 8295
- 14 Zhang X, Mu T, Zhan F X, Ma L J, Liang G X. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 6164 ~ 6166
- 15 Nkkamura H, Sano A, Sumii H. *Analytical Sciences*, 1998, 14: 375 ~ 378
- 16 Kim Y H, Hong J I. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 2947 ~ 2950
- 17 Zhao L Z, Xiang R, Ma R J, Wang X, An Y L, Shi L Q. *Langmuir*, 2011, 27: 11554 ~ 11559
- 18 Riess G. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 1107 ~ 1170
- 19 Liu S Y, Weaver J V, Save M, Armes S P. *Langmuir*, 2002, 18: 8350 ~ 8357
- 20 Zhang W Q, Shi L Q, Gao L C, An Y L, Li G Y, Wu K, Liu Z. *Macromolecules*, 2005, 38: 899 ~ 903
- 21 Karanikolopoulos N, Pitsikalis M, Hadjichristidis N, Georgikopoulou K, Calogeropoulou T, Dunlap J R. *Langmuir*, 2007, 23: 4214 ~ 4224
- 22 Uchida E, Ikada Y. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61: 1365 ~ 1373
- 23 Shigemasa Y, Matsuura H, Sashiwa H, Saimoto H. *Int J Biol Macromol*, 1996, 18: 237 ~ 242
- 24 Chen D M, He T J, Cong D F, Zhang Y H, Liu F C. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 3981 ~ 3988
- 25 Zhang L, Liu M H. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 14015 ~ 14020
- 26 Creutz S, Teyssié P, Jérôme R. *Macromolecules*, 1997, 30: 6 ~ 9

TPPS Aggregates with Chirality Induced by Hydrogen Bonds from Polycationic Glycoconjugate

Jing Hao, Ang Li, Yong Liu, Ru-jiang Ma, Lin-qi Shi, Ying-li An *

(Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry,
Nankai University, Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300071)

Abstract A hydrophilic block copolymer poly(ethylene glycol)-block-poly(dimethylaminoethyl methacrylate) (PEG-*b*-PDMAEMA) was prepared *via* atom transfer radical polymerization (ATRP). Then a further side-chain-grafting of PDMAEMA blocks using a series of monosaccharide through the formation of the quaternary ammonium resulted in the copolymer PEG-*b*-P(DMAEMA-*co*-DMAEMA-Sac). The degree of grafting was determined by proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) spectroscopy. Furthermore, the self-assembly behavior of 5, 10, 15, 20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)-porphyrin (TPPS) with PEG-*b*-P(DMAEMA-*co*-DMAEMA-Sac) in pH 1.0 acidic aqueous solution was deeply studied. The ultraviolet-visible spectrum (UV-Vis) indicated that TPPS existed as J-aggregates in the core of PEG-*b*-P(DMAEMA-*co*-DMAEMA-Sac)/TPPS complex micelles. Moreover, the supramolecular chirality and its formation mechanism were studied by circular dichroism (CD) and 2D NOESY. It was revealed by CD spectrum that the chiral feature was resulting from asymmetric arrangement of TPPS in the J-aggregates and the signal amplitude increased along with the rise of monosaccharide grafting degree. At the same time, the 2D NOESY spectrum implied weak interaction between TPPS and the grafted monosaccharide. It can figure out that the interaction site of grafted monosaccharide is H-C(4) and H-C(5). Different kinds of monosaccharide were used for contrast tests. It was worth noting that the direction of Cotton spilt signal is associated with the configuration of C(4) and C(5). As a result, the monosaccharide with (4S, 5R) configuration led to a positive Cotton signal at 424 nm and a negative one at 490 nm. On the contrary, the monosaccharide with (4R, 5R) configuration led to a negative Cotton signal at 424 nm and a positive one at 490 nm. It would be possible that the supramolecular chirality may come from the hydrogen bond interaction between TPPS and hydroxyl on monosaccharide.

Keywords Self-assembly, Supramolecular chirality, J-aggregates, Hydrogen bond

* Corresponding author: Ying-li An, E-mail: anyingli@nankai.edu.cn