

[研究快报]

萘和正丁醇存在下 β -环糊精诱导 1-溴萘室温磷光的研究*

杜新贞 张勇[†] 黄贤智 李耀群 江云宝 陈国珍

(厦门大学化学系、环境科学研究中心[†], 厦门, 361005)

关键词 1-溴萘, β -环糊精, 萘, 室温磷光

室温下 β -环糊精(β -CD)诱导的发光现象由于其不同于胶束的分子识别特性而成为一个非常活跃的研究领域. 在 β -CD 溶液中萘(N)的荧光和 1-溴萘(1-BrN)的室温磷光(RTP)性质已有报道^[1-4]. 醇类对其发光行为的影响也有研究^[4,5]. 但在 N 或 N 和正丁醇共存下, β -CD 诱导 1-BrN 的 RTP 尚未见报道.

1-BrN 在 β -CD 溶液中, 室温下不经除氧只产生弱的荧光. 在 N 存在下, β -CD 诱导 1-BrN 的 RTP 明显增强, N 的单体荧光强度明显下降, 尤其是萘二聚体的荧光强度下降更为显著, 表明 1-BrN 和 N 之间发生了相互作用. 1-BrN 把一个 N 分子从 β -CD 空腔内置换出来, 而其本身进入空腔, 明显地阻碍了 N 二聚体的形成. 为在足够大浓度的 1-BrN 或 N 存在下, 能够形成 1:2 的 β -CD:1-BrN 或 β -CD:N 包络物间接提供了佐证. 同时说明 N 和醇一样, 也可用作 β -CD 空腔微环境的空间调节剂, 形成 β -CD:1-BrN:N 三元包络物. 进一步加入适量正丁醇, 1-BrN 的 RTP 又增加 7.6 倍, N 的荧光也明显增强, 但 N 的二聚体荧光则完全消失(图 1).

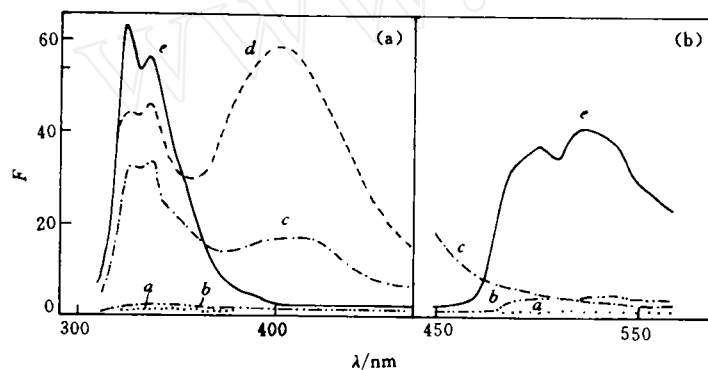


Fig. 1 Fluorescence spectra(a) and RTP spectra(b)

a. β -CD+1-BrN; b. β -CD+1-BrN+1-butanol(B); c. β -CD+1-BrN+N; d. β -CD+N; e. β -CD+1-BrN+N+B.

β -CD: 5.0×10^{-3} mol/L; 1-BrN: 5.0×10^{-5} mol/L; N: 5.0×10^{-4} mol/L; V_B : 0.64%.

正丁醇的加入有效地阻止了 N 二聚体的形成. 这表明 N 和正丁醇对 1-BrN 周围微环境有显著的影响, 且 N 和正丁醇之间也存在相互作用. N 和正丁醇的加入次序对此没有影响. 一个合理的解释是 β -CD-1-BrN-N 或 β -CD-1-BrN-正丁醇三元包络物中 β -CD 空腔仍有足够

收稿日期: 1995-09-26. 联系人及第一作者: 杜新贞, 男, 32 岁, 博士研究生.

* 国家自然科学基金资助课题.

大的空间可被作为第三客体分子的 N 或正丁醇对 β -CD 空腔的微环境作进一步调节, 形成包括 β -CD-1-BrN、N、正丁醇在内的四元包络物。由于较多的客体分子占有较多的空间, 包络物分子的刚性就会更强, 可有效地保护体系荧光和 RTP。此时与只包含 N 或正丁醇的三元包络物相比, 所需 N 和正丁醇的浓度较高。然而, 进一步增加正丁醇的加入量会导致体系荧光和 RTP 逐渐降低, 这表示由于正丁醇对 β -CD 空腔亲和性大, 可把 1-BrN 和 N 从空腔内置换出来, 而其本身进入空腔。大量正丁醇存在下将会引起 N 的荧光明显下降和 1-BrN 的 RTP 完全消失, 这与文献^[5]报道完全一致。考察了该体系用于分析目的的实验, 结果表明, 该体系对 1-BrN 和 N 的检测限分别为 7.38×10^{-8} mol/L 和 1.36×10^{-6} mol/L。

参 考 文 献

- 1 Turro N. J., Bolt J. D., Kuroda Y. *et al.*. Photochem. Photobiol., 1982, **35**: 69
- 2 Turro N. J., Okubo T., Chung C. J. J. Am. Chem. Soc., 1982, **104**: 1 789
- 3 Turro N. J., Corand G. S., Li X. Photochem. Photobiol., 1983, **37**: 149
- 4 Nelson G., Warner I. M. J. Phys. Chem., 1982, **86**: 1 833
- 5 ZHANG Yong(张 勇), HUANG Xian-Zhi(黄贤智), XU Jin-Gou(许金钩) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报), 1994, **15**: 181

β -Cyclodextrin Induced Room Temperature Phosphorescence From 1-Bromonaphthalene in the Presence of Naphthalene and 1-Butanol

DU Xin-Zhen*, ZHANG Yong[†], HUANG Xian-Zhi, LI Yao-Qun,
JIANG Yun-Bao, CHEN Guo-Zhen

(Department of Chemistry, Environmental Science Research Center[†], Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract Intense room temperature phosphorescence(RTP) from host-guest inclusion complex of β -cyclodextrin(β -CD) with 1-bromonaphthalene (1-BrN), stabilized by naphthalene (N) and 1-butanol(B), has been investigated. It has been confirmed that N and B are incorporated into the nonpolar cavity of β -CD as the second guest and the third one. The extra space inside the cavity is further filled by N and B, and β -CD more effectively shields 1-BrN from quenchers in aqueous solution. B completely hinders the formation of N excimer. The greater rigidity of the complex was achieved. Consequently, much more intense fluorescence of RTP appears in comparison with the ternary β -CD : 1-BrN : B or β -CD : 1-BrN : N complex. The limit of detection is 7.38×10^{-8} mol/L for 1-BrN and 1.36×10^{-6} mol/L for N.

Keywords 1-Bromonaphthalene, β -Cyclodextrin, Naphthalene, Room temperature phosphorescence

(Ed. : Z. A)