

[文章编号] 1007 - 7405(2003)01 - 0022 - 06

1-溴代萘、2-溴代萘与 β -环糊精间包络差异的研究

黄高凌¹, 张勇², 任锋², 郑凤兰²

(1. 集美大学生物工程学院, 福建 厦门, 361021; 2. 厦门大学环境科学研究中心,
海洋环境科学教育部国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

[摘要] 研究了在含有正丁醇 (1-Bu) 的 β -环糊精 (β -CD) 溶液中, 加入有机小分子苯酚 (Phenol) 后诱导 2-溴代萘 (2-BrN) 发射强的室温磷光 (RTP) 的光谱性质, 比较了 1-BrN/ β -CD/1-Bu/phenol 与 2-BrN/ β -CD/1-Bu/phenol 四元体系的 RTP 光谱, 通过测定 1-BrN 和 2-BrN 在所研究的各体系中与 β -CD 的包络常数, 分析了 1-BrN 和 2-BrN 与 β -CD 的不同包络方式, 并初步揭示了分子结构的差异对包络方式和包络作用的影响。

[关键词] 1-溴代萘; 2-溴代萘; β -环糊精; 室温磷光; 包络作用

[中图分类号] O 657.3

[文献标识码] A

0 引言

环糊精 (Cyclodextrin, CD) 是由 6~8 个葡萄糖单元在 1 和 4 碳原子上连接而成的筒形多糖。常见的环糊精有 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精三种, 相应的葡萄糖单元分别为 6 个、7 个和 8 个, 内腔深度分别为 4.5 Å、7.0 Å 和 8.5 Å, 平均内腔与 β -CD 的包络约为 7.0 Å。环糊精的内腔是疏水性的, 外侧是极性的, 这种特殊的分子洞结构, 使得许多客体分子在其空腔中被包络, 形成包络络合物 (inclusion complex) 或叫主客体复合物 (host-guest complex)。被包络的化合物称为客体, 环糊精称为主体。因为环糊精有特定的空腔大小, 所以对客体的大小、几何形状和疏水性有一定的要求。这种对结合的选择性使得环糊精成为配位结合研究的理想分子, 在制药、食品、电化学、色谱分析、水处理等许多领域中得到广泛的应用^[1~9], 并且在各种分析增效剂的使用中, 环糊精类物质占据十分重要的地位, 尤其是在分子发光领域。

对环糊精和有机物包合作用机理的研究, 可以进一步发挥环糊精的特性, 扩大应用的领域。研究表明^[10]: 环糊精之所以会诱导许多客体分子发射室温磷光, 主要原因在于形成了包络物, CD 将客体分子全部或部分包络于空腔内形成包络物是诱导客体分子发射室温磷光的一个重要的前提条件, 并由此建立了环糊精诱导室温磷光的分析方法 (CD-RTP 法)。目前, CD-RTP 法研究中, 主要侧重于重原子微扰剂、除氧技术、主客体二元体系研究及有关第三组分存在下对体系发光性质的影响^[2~7], 而有关客体分子空间结构的差异对包络物形成时的影响的报道相对较少。本文采用荧光法和 CD-RTP 法, 研究了苯酚和正丁醇存在下 β -CD 诱导 2-BrN 的 RTP 光谱, 并将其与相同条件下的 1-BrN 的 RTP 光谱进行比较, 同时测定并比较了 1-BrN 和 2-BrN 与 β -CD 的包络常数。

[收稿日期] 2002 - 07 - 11

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (29977016)

[作者简介] 黄高凌 (1966 -), 女, 副教授, 从事化学分析研究。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器及试剂

Hitachi 850 及 Cary Eclipse 荧光分光光度计. 仪器的激发光和发射光的狭缝分别为 5nm 和 10nm. 扫描速率为 120 nm/min. 激发光波长为 296 nm.

CS501 型超级恒温器 (重庆试验设备厂). CQ250 超声波清洗器 (上海超声波仪器厂).

1-BrN (上海试剂一厂) 为化学纯, 用前经减压蒸馏, 并用无水硫酸钠干燥. β -CD (苏州味精总厂) 用蒸馏水重结晶. 2-BrN 为 ACROS ORGANICS 公司生产 (纯度 > 99 %). 苯酚和正丁醇均为分析纯. 实验各体系的 pH 分别由 KCl、HCl、KH₂PO₄ 及 NaOH 等溶液按一定比例配置而成. 实验用水均为 Milli-Q 水.

1.2 实验方法

移取 5.0×10^{-3} mol/L 1-BrN (或 2-BrN) 甲醇溶液 100 μ L 于 10 mL 容量瓶中, 加入适量的 β -CD、正丁醇和苯酚, 用 Milli-Q 水稀释至刻度, 溶液经超声振荡、混合 12 h, 静置 1 h 后进行 RTP 测定. 实验温度为 (13 \pm 0.5) $^{\circ}$ C.

2 结果与amp;讨论

2.1 实验条件的确立

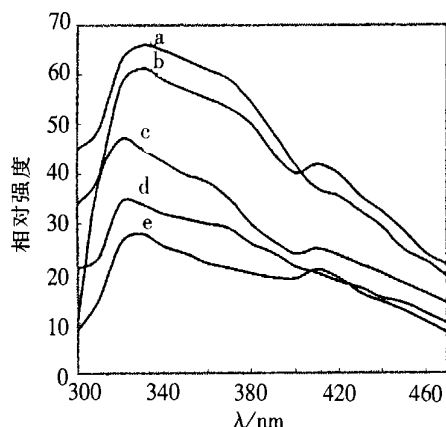
为了与 β -CD/1-BrN/1-Bu/phenol 体系相比较, 采用了与 1-BrN 体系完全相同的实验条件进行研究, 即体系 β -CD/2-BrN/1-Bu/phenol 中各组份的用量分别为: [2-BrN] = 5.0×10^{-5} mol/L, [β -CD] = 1.0×10^{-2} mol/L, [1-Bu] = 0.7 %, [phenol] = 3.0×10^{-4} mol/L. 实验温度控制在 (13 \pm 0.5) $^{\circ}$ C. [11].

2.2 2-溴代萘的荧光及室温磷光光谱

2-溴代萘本身含有内重原子, 在有机小分子苯酚和正丁醇的存在下, β -环糊精成功地诱导了 2-溴代萘发射强的荧光及室温磷光光谱. 荧光的发射波长为 330 nm, 室温磷光光谱则呈现两个发射峰, 分别位于 488 nm 和 520 nm 的波长处, 如图 1 及图 2 所示. 为了进一步观察苯酚和正丁醇对体系光谱的影响, 分析了 β -CD/2-BrN、2-BrN/phenol、 β -CD/2-BrN/1-Bu、 β -CD/2-BrN/phenol 和 β -CD/2-BrN/phenol/1-Bu 5 个体系的荧光及室温磷光光谱, 并将所得的光谱谱图进行比较. 从图 1 可知, 在 β -CD/2-BrN 体系中分别加入正丁醇、苯酚以及同时加入正丁醇和苯酚后, 所得各相应体系的荧光强度均有所增大, 其中 b、d、e (即体系 2-BrN/phenol、 β -CD/2-BrN/phenol/1-Bu 和 β -CD/2-BrN/phenol) 三条谱线在 410 nm 处均有一较小的发射峰, 笔者认为该发射峰是由于苯酚的加入而产生的, 因为体系 β -CD/2-BrN/1-Bu 在该位置没有发射峰出现, 另外文献 [12] 的分析也可以证实这一点. 从图 2 可知, 苯酚和正丁醇的存在是 2-溴代萘产生室温磷光光谱的必要条件.

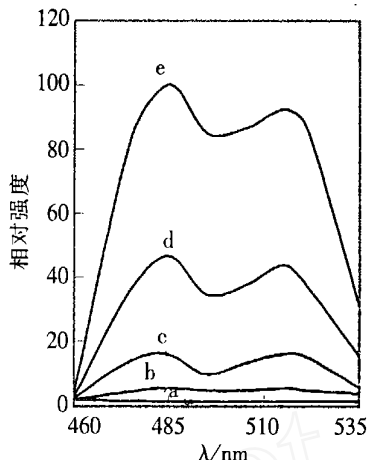
在 β -CD 溶液中, 2-BrN 与 β -CD 形成 1:1 包络物 [13]. 当 2-BrN 浓度到达一定数值时, 由于 β -CD 空腔对其激发三重态的保护作用, 如图 2b 所示溶液未经除氧即可观察到 2-BrN 弱的 RTP. 若在上述溶液中加入苯酚, 所研究体系在 488 nm 和 515 nm 处出现两个较强的 RTP 峰 (见图 2c 谱线), 这表明苯酚可作为包络物客体分子之一被包络于 CD 腔内. 若在上述体系中用正丁醇代替苯酚, 则上述体系的 RTP (见图 2d 谱线) 进一步增强. 这表明正丁醇因其烷基链的长度与 β -CD 空腔深度相匹配的程度较好, 而起到更好的空间填充或调节作用 [7, 13]. 如果苯酚、正丁醇同时存在, 所研究体系的 RTP 更强 (见图 2e 谱线). 在相同的实验条件下, 将图 2e 谱线所示结果与文献 [11, 12, 14] 的

实验结果相比较时发现, 该体系 RTP 的强度较体系 β -CD/1-BrN/1-Bu/phenol 的小, 不到 1-BrN 体系的三分之一. 这两个四元包络物体系的差别在于发光体分别为 1-BrN 和 2-BrN, 而这两个化合物的唯一差别则在于取代基溴的位置不同, 这就暗示着分子结构的差异将影响发光体与 β -CD 的包络方式.



a.2-BrN+phenol;b. β -CD+2-BrN;c. β -CD+2-BrN+phenol;
d. β -CD+2-BrN+1-Bu;e. β -CD+2-BrN+1-Bu+phenol

图 1 所研究体系中的 2-BrN 的荧光光谱



a.2-BrN+phenol;b. β -CD+2-BrN;c. β -CD+2-BrN+phenol;
d. β -CD+2-BrN+1-Bu;e. β -CD+2-BrN+1-Bu+phenol

图 2 所研究的 2-BrN 体系的 RTP 光谱

2.3 pH 对 β -CD/2-BrN/1-Bu/phenol 体系 RTP 的影响

由于苯酚是弱酸, 其存在形式受到 pH 值的影响, 而苯酚存在形式的改变将影响体系的包络作用, 从而影响到体系的 RTP 光谱. 结合前期的工作^[15], 分析了三种不同 pH 情况下, 四元包络体系 2-BrN/ β -CD/1-Bu/phenol 的 RTP 光谱. 可以看出, pH = 5.8 时, 体系 RTP 最强; pH = 1.0 时, 次之; pH = 13.0 时, 体系几乎没有 RTP. 这说明所研究体系在中性偏酸的情况下, 具备了发射强 RTP 所应具备的条件.

与 1-BrN/ β -CD/1-Bu/phenol 体系相比较, 2-BrN/ β -CD/1-Bu/phenol 四元包络物形成过程中, 受 pH 的影响状况很不相同, 当 pH 分别为 5.8 和 1.0 时, 2-BrN 体系 RTP 强度的相对变化值约为 1-BrN 体系的 4 倍, 可见 pH 对 β -CD/2-BrN/1-Bu/phenol 体系 RTP 的影响更为显著, 表明 2-BrN 与 β -CD 的包络结合程度较为脆弱, 因而容易受到外界环境因素的影响, 这也从另一角度说明了分子结构的差异对发光体与 β -CD 的包络方式产生了影响. 当 pH = 13.0 时, 2-BrN/ β -CD/1-Bu/phenol 体系几乎看不到 RTP, 而体系 1-BrN/ β -CD/1-Bu/phenol 则还有强的 RTP.

文献 [12] 曾讨论了氢键对体系 1-BrN/ β -CD/1-Bu/phenol 发射 RTP 所起到的关键作用, 在此同样可以认为, 由于在强碱介质中 (pH = 13.0), 苯酚几乎以离子态存在, 从而导致离子态的苯酚无法与 β -CD 产生氢键, 在 β -CD 腔口处无法起到“封盖”作用, 削弱磷光体的刚性化, 但由于 1-BrN 中重原子取代基的位置与 2-BrN 的不同, 使其在与 β -CD 包络时有更好的空间匹配, 故此时 1-BrN 体系仍然有 RTP 产生, 而 2-BrN 则因为其萘环上溴的位置与 1-BrN 不同, 导致其与 β -CD 在包络时分子尺寸的大小与 β -CD 空腔深度的匹配程度较差, 加上此时体系中的氢键作用几乎消失, 这就更加削弱了 2-BrN/ β -CD/1-Bu/phenol 体系的包络程度, 削弱了 2-BrN 的刚性化, 使得体系无法产生 RTP. 这也从侧面说明了氢键在四元包络体系中所起到的关键作用.

2.4 包络常数的测定

环糊精包络物的形成常数 K_f 是决定其性质的一个重要参数, 也是环糊精化学研究的一个不可缺少的参数, 因此希望通过对 K_f 值的测定来进一步揭示客体分子结构的差异对包络方式的影响.

目前已有多种测定包络常数的方法^[16], 荧光光谱法是其中一种重要的方法. 因为 CD 包络物中的客体大多是具有荧光特性的芳香化合物, 且在荧光光谱法测定体系中只有主客体存在, 无需引入其它组份, 而实验已经表明第三组份的存在会改变 K_f 值, 因此用荧光光谱法测定 K_f 值有较高的准确度和广泛的实用性. 根据文献 [16] 笔者采用稳态荧光强度法测定了不同第三组份、第四组份存在下, 1-BrN 和 2-BrN 在各体系中与 β -CD 包络时的形成常数 K_f 值, 测定结果列于表 1.

磷光体	包络体系	包络常数/ mol L ⁻¹
1-BrN	1-BrN / β -CD	4.67×10^3
	1-BrN / β -CD / 1-Bu	6.41×10^3
	1-BrN / β -CD / phenol	1.02×10^4
	1-BrN / β -CD / 1-Bu / phenol	7.71×10^3
2-BrN	2-BrN / β -CD	8.91×10^2
	2-BrN / β -CD / 1-Bu	1.03×10^3
	2-BrN / β -CD / phenol	2.47×10^3
	2-BrN / β -CD / 1-Bu / phenol	1.97×10^3

从所得结果可以看出, 1-BrN 各体系的包络常数比 2-BrN 各体系的包络常数都大, 说明在所研究的体系中, 1-BrN 比 2-BrN 得到更好的保护, 这一点恰好与它们先前展示出的 RTP 光谱强度的情况相一致. 溴代萘和 β -CD 空腔大小相当, 较容易结合. 在组成包络物时, 萘的部分必须是空间自由地滑入 β -CD 空腔中. 任何取代基的影响必将改变结合亲和力. 文献 [15] 认为含有各种取代基的萘分子进入 β -CD 有两种方式: 一种是 β -CD 沿着垂直于萘中联接两个环的 C-C 键的方向接近萘. 这种方式甚为容易, 称为“赤道接近法”; 另一种是 β -CD 沿着萘中联接两个环的 C-C 键的方向接近萘, 称为“轴接近法”, 主体与客体包络过程基于主体空间与客体大小的匹配. “赤道接近法”比“轴接近法”更为有利. 再根据文献 [10] 有关以圆二色性技术研究 1-BrN 和 2-BrN 在 β -CD 中不同包络方式的报道, 可以推断: 在 β -CD 中, 如图 3、图 4 所示, 1-BrN 以“赤道接近法”和“轴接近法”实现平伏和轴向两种包络, 而 2-BrN 以“轴接近法”实现轴向包络; 从图 3、图 4 可以看出, 1-BrN 与 β -CD 包络的机会比 2-BrN 的大得多, 这样 1-BrN 就更好地受到 β -CD 的保护, 这一点也可以从 1-BrN 与 β -CD 的包络常数比 2-BrN 的大得以说明, 结果使得 1-BrN 比 2-BrN 有更大的包络

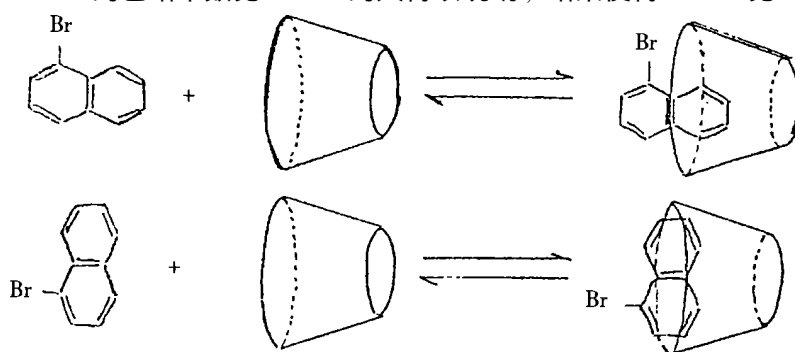


图 3 1-BrN 与 β -CD 的包络方式

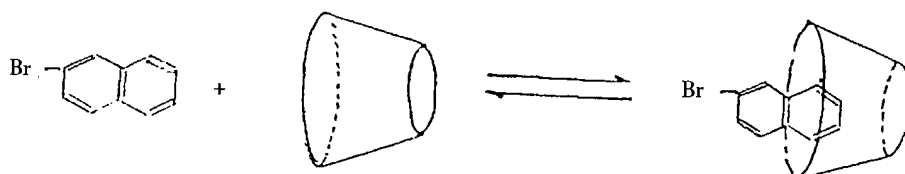


图 4 2-BrN 与 β -CD 的包络方式

常数和更强的 RTP 光谱. 另外, 就 1-BrN 和 2-BrN 各自的不同体系来看, 其包络常数的大小具有相似的规律, 即体系 1-BrN (或 2-BrN) / β -CD / phenol 的包络常数最大, 其次是 1-BrN (或 2-BrN) / β -CD / 1-Bu / phenol, 第三是体系 1-BrN (或 2-BrN) / β -CD / 1-Bu, 最后是二元体系 1-BrN (或 2-BrN) / β -CD, 但就这一结果与先前展示出的 RTP 光谱情况相比较, 体系的包络常数大小与 RTP 强弱并不完全一致: 如四元体系的 RTP 强度最大, 但其包络常数并非最大; 又如体系 1-BrN (或 2-BrN) / β -CD / 1-Bu 的 RTP 强度比 1-BrN (或 2-BrN) / β -CD / phenol 大, 但其包络常数反而小. 这说明包络常数的大小可能不是决定体系 RTP 强度的主要因素, 而包络物中主客体的空间匹配效应才是主要的决定因素.

3 结论

1) 在含有正丁醇 (1-Bu) 的 β -环糊精 (β -CD) 溶液中, 加入有机小分子苯酚 (phenol) 后, 体系形成了稳定的 2-BrN / β -CD / 1-Bu / phenol 四元包络物. 说明 β -CD / 1-BrN / 1-Bu 体系中, β -CD 腔内还有空间, 有机小分子苯酚的加入则填补了该空间, 增强了磷光体的刚性, 从而产生了更强的 RTP.

2) 与文献 [15~16] 中 1-BrN / β -CD / 1-Bu / phenol 体系结果相比较, 2-BrN / β -CD / 1-Bu / phenol 体系的 RTP 的强度不及其 1/3 倍. 这说明由于 1-BrN 和 2-BrN 中取代基溴的位置不同, 将影响发光体与 β -CD 的包络作用.

3) 通过体系包络常数的研究, 进一步证实了在 β -CD 中, 2-BrN 以“轴接近法”实现轴向包络, 而 1-BrN 以“赤道接近法”和“轴接近法”实现平伏和轴向两种包络.

[参 考 文 献]

- [1] Oldham P B, M E McCarroll, McGown L B, et al. Spectrochimica Review [J]. Anal Chem, 2000, 72 (12): 197-209.
- [2] 朱渝萍, 李隆弟, 童爱军. 超分子组合流体室温磷光现象 () [J]. 光谱学与光谱分析, 1998, 18 (5): 617-621.
- [3] 杜新贞, 张勇, 江云宝, 等. 1-溴萘- β -环糊精-阴离子表面活性剂三元包络物的室温磷光 [J]. 化学学报, 1998, 56: 453-458.
- [4] 雍国平, 李光水, 郑飞, 等. β -环糊精包络物的结构研究 [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21 (7): 1124-1126.
- [5] Cervero M, Mendicuti F. Inclusion Complexes of Dimethyl 2, 6-Naphthalenedicarboxylate with α - and β -CD in Aqueous [J]. J Phys Chem B, 2000, 104 (7): 1572-1580.
- [6] 王琪, 李隆弟, 童爱军. 不除氧条件下喹林的环糊精诱导室温磷光性质 [J]. 分析化学, 1998, 26 (3): 271-274.
- [7] 张海容, 魏雁声, 武法, 等. 有机小分子对两种萘酚三元包络物室温磷光的影响 [J]. 分析化学, 1998, 26 (1): 77-80.
- [8] 陈小康, 牟兰, 李隆弟, 等. 胺类对 β -溴代萘 / β -环糊精体系流体室温磷光的影响 [J]. 分析化学, 1999, 27 (2): 125-129.
- [9] 尤长城, 张, 刘育. 超分子体系中的分子识别研究 [J]. 化学学报, 2000, 58 (3): 338-342.
- [10] Kazuaki Harata, Hisashi Uedaira. The Circular Dichroism Spectra of the β -Cyclodextrin Complex with Naphthalene Derivatives [J]. Bulletin of Chemical Society of Japan, 1975, 48 (2): 375-378.
- [11] 黄高凌, 张勇, 郑凤兰, 等. 苯酚、正丁醇、 β -环糊精、1-溴代萘四元包络物室温磷光光谱及分析应用 [J]. 分析化学, 2001, 29 (9): 1065-1067.

- [12] 黄高凌, 张勇, 朱亚先, 等. 苯酚和正丁醇存在下 α -环糊精诱导 1-溴代萘室温磷光光谱的机理研究 [J]. 厦门大学学报 (自然科学版), 2001, 40 (6): 1244-1250.
- [13] 杜新贞, 张勇, 黄贤智, 等. 萘和正丁醇存在下 α -环糊精诱导 1-溴萘室温磷光的研究 [J]. 高等学校化学学报, 1996, 17 (3): 381-382.
- [14] 黄高凌, 张勇, 郑凤兰. 荧光及室温磷光法研究不同 pH 对包络物形成的影响 [J]. 集美大学学报 (自然科学版), 2001, 6 (2): 115-119.
- [15] 陈国珍, 黄贤智, 许金钩. 荧光分析进展 [M]. 厦门: 厦门大学出版社, 1992, 10.
- [16] 江云宝, 黄贤智, 陈国珍. 荧光光谱法测定环糊精包络物的形成常数 [J]. 化学通报, 1990, 9: 46.

Study of the α -cyclodextrin Inclusion Complexes with 1-bromonaphthalene and 2-bromonaphthalene in the Presence of Organic Small Molecules by Room Temperature Phosphorimetry and Fluorimetry

HUANG Gao-ling¹, ZHANG Yong², REN Feng², ZHENG Feng-lan²

(1. School of Biotechnology, Jimei University, Xiamen 361021, China; 2. Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The spectra properties on room temperature phosphorescence from 2-bromonaphthalene (2-BrN) induced by α -cyclodextrin in the presence of phenol and 1-butanol in the system of quadri-inclusion were investigated, which was compared with the spectra properties of 1-BrN. Different inclusion pattern between 1-BrN and 2-BrN with α -cyclodextrin has been found by determining the inclusion constant. It indicated that the different spatial structures will affect the inclusion pattern, and then affect the intensity of the RTP.

Key words: 1-bromonaphthalene; 2-bromonaphthalene; α -cyclodextrin; room temperature phosphorescence; inclusion complex