

环己烷存在下环糊精诱导 α - 溴代萘室温磷光

谢剑炜 许金钩* 陈国珍

刘长松

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

(山西大学化学系, 太原 030006)

摘要 微量环己烷存在下, β - 环糊精能诱导 α - 溴代萘发射强的室温磷光. 发光光谱、磷光寿命和荧光偏振的实验证实了 β - 环糊精 - 环己烷 - α - 溴代萘三元包络物的形成. 测定了三元包络物的表观形成常数, 讨论了环己烷对 β - 环糊精诱导 α - 溴代萘室温磷光的影响机制.

关键词 环糊精 环己烷 α - 溴代萘 室温磷光

超分子化学是当今最活跃的化学领域之一, 环糊精主客体化学是其重要的组成部分, 在医药、食品、仿生化学、分析化学等方面有着广泛的应用^[1,2]. 室温磷光(RTP)通常必须在通氮除氧的条件下才能观察到^[3,4], 近年来在非除氧条件下, 利用环糊精诱导一些化合物发射 RTP 已开始引起人们关注^[5~7].

本文发现微量环己烷(c-Hexane)存在下, β - 环糊精(β -CD)可诱导 α - 溴代萘(BrN)发射非常强的 RTP. 稳态发光光谱以及磷光寿命、荧光偏振测定等实验结果表明由于 c-Hexane/ β -CD/BrN 三元包络物的形成, 使 BrN 刚性包络在 β -CD 空腔中, 有效地屏蔽了 O_2 分子对 BrN 的碰撞猝灭, 使 BrN 在不除氧条件下发射强的 RTP.

1 实验部分

1.1 试剂

β - 环糊精(β -CD), 苏州味精厂, 经沸水 3 次重结晶提纯, 真空干燥. α - 溴代萘(BrN), 上海试剂一厂, 经减压蒸馏提纯. 环己烷(c-Hexane), 甲醇, 分析纯, 北京试剂厂. 环己醇(c-HexOH), 分析纯, 北京试剂厂, 经蒸馏提纯, 2- 甲基环己醇(c-MHexOH), 化学纯, BDH (England), 经蒸馏提纯. 其它试剂均为国产分析纯试剂或经蒸馏提纯, 水为 2 次蒸馏水.

1.2 仪器

稳态、时间分辨光谱扫描使用 Perkin-Elmer LS-50B 荧光分光光度计带恒温装置. 寿命测量在磷光方式下(延迟时间 0.1 ~ 10 ms, 门宽 5 ms, 闪烁计数 1, 循环次数为 40), 测量强度

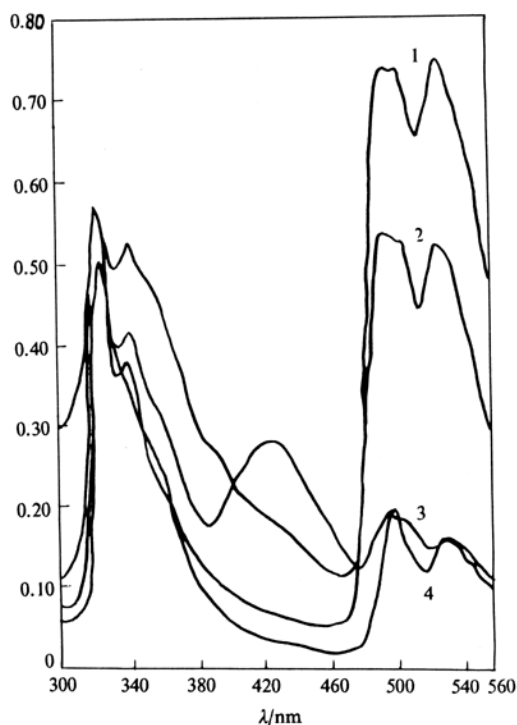


图 1 0.005 mol/L 的 β -环糊精溶液中 α -溴代萘 (10^{-5} mol/L) 的室温磷光光谱

分别在 0.1 mL 的环己醇(曲线 1), 叔丁醇(曲线 2), 2-丁醇(曲线 3)和异丁醇(曲线 4)存在下

随时间的变化,扣除空白后,以 $\ln I_t = \ln I_0 - kt$ 求得寿命 $\tau = -1/k$. 偏振度测量使用 Hitachi 650-10 S 荧光分光光度计带恒温装置和偏振附件. 按文献[8]方法测量. 实验温度控制在 $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 β -环糊精三元包络物的室温磷光

α -BrN 的 β -CD 溶液观察不到 RTP 发射,但当体系中分别加入各种不同链长的醇时,可观察到不同强度的 RTP 发射^[6]. 本文只给出能诱导产生较强 RTP 发射的醇存在下的 RTP 光谱(图 1). 可见环己醇、叔丁醇能诱导产生较强的 RTP 发射,而 2-丁醇、异丁醇只能诱导产生较弱的 RTP 发射. 当在 β -CD/BrN 体系中加入环己烷后立即可观察到非常强的 RTP 发射(图 2),比环己醇或 2-甲环己醇诱导产生的 RTP 强 3 倍多. 但加入环己醇或 2-甲环己醇的溶液在放置 24 h 后, RTP 大大增强,与环己烷相当,而环己烷诱导的 RTP 强度在放置后没有变化. 这一现象表明与环己醇相比,环己烷

与 β -CD 形成包络物时动力学上更有利,包络能力更强. 这一结论与后文三元包络物形成常数的测定结果是一致的.

2.1.1 环己烷的影响 图 3 为环己烷浓度变化对诱导 BrN 产生的 RTP 强度的影响曲线. 表明环己烷能与 β -CD 和 BrN 形成三元包络物,从而诱导 BrN 产生强的 RTP 发射. 只要很少量的环己烷 (2 μL) 就能使 RTP 得到最大的提高. 而环己醇或 2-甲环己醇需在较高浓度 (至少 10 μL) 时才能观察到较强的 RTP 发射(未画出),这意味着环己烷比环己醇和 2-甲环己醇有更强的包络作用或更大的包络常数. 当环己烷浓度过高时, RTP 呈现下降趋势,同时溶液开始变混浊, τ 值增大,我们认为这是由于大量环己烷的存在,减弱了 BrN 与 β -CD 的包络能力,使 BrN 从 β -CD 空腔中被排挤出来,从而使 RTP 下降,而溶液开始变混浊是因为形成 β -CD 的聚集体,聚集体的形成对体系又起附加刚性化作用,从而造成 τ 值增大.

2.1.2 荧光偏振测量 通常要在刚性化介质和除氧条件下才能观察到强的磷光发射^[9]. β -CD 的空腔结构上具有一大一小两个腔口, Corey-Pauling-Koltun (CPK) 模型预示当 β -CD 包络 BrN 后在其腔口处留有一定的空间,加入环己烷后通过空间调节作用或空间填充作用,与 β -CD/BrN 形成三元包络物,填充了这一空间. 环状分子更倾向于在靠近小腔口的方向以空间填充作用形成更合适的三元包络物^[10], 当环己烷或醇与 β -CD/BrN 形成三元包络物时,由于环己烷或醇的空间调节作用或空间填充作用,使 BrN 在 β -CD 空腔中的移动和旋转受到限

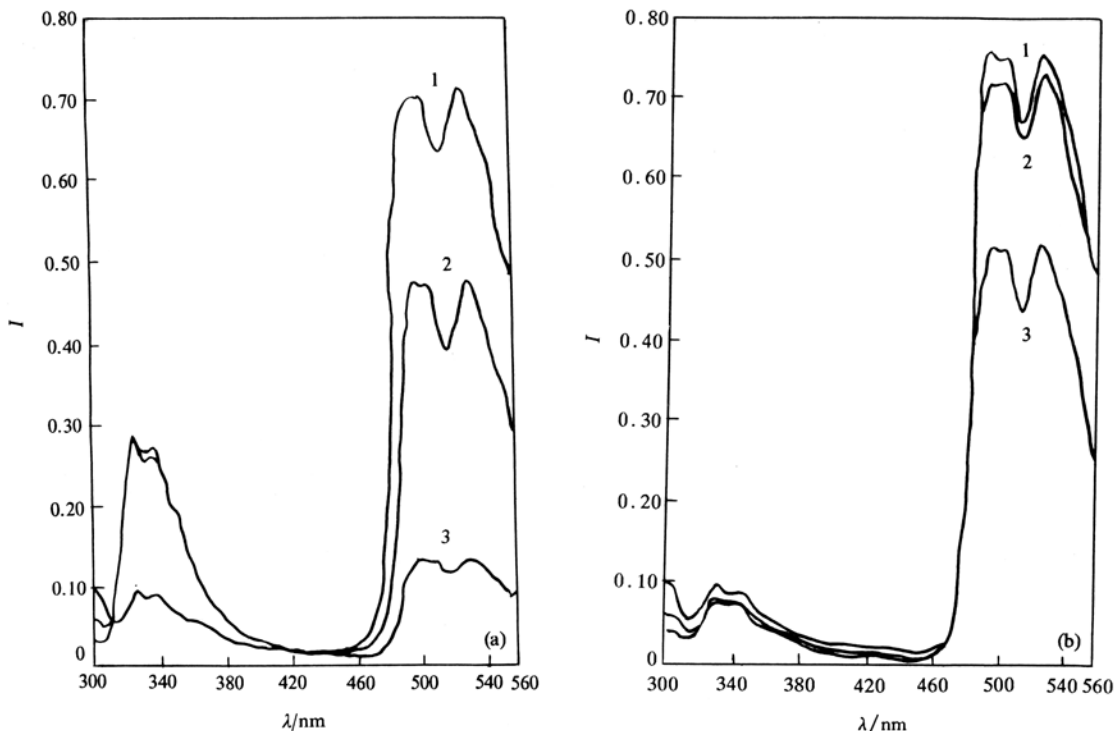


图2 0.005 mol/L 的 β -环糊精溶液中 α -溴代萘 (10^{-5} mol/L) 的室温磷光光谱
分别在 2 μ L 的环己烷(曲线 1), 0.1 mL 的环己醇(曲线 2), 0.1 mL 的 2-甲基环己醇(曲线 3)存在下。
(a) 配制后立即测量 ($2.3 \times 10/3$), (b) 放置 24 h 后测量

制, 好象刚性夹持一般, 促使 BrN 的荧光偏振度增大. 当环己烷、环己醇、2-甲基环己醇或 β -CD 增大浓度时, 伴随着 RTP 强度增大和荧光偏振度的大幅度增大(图 3). 表明环己烷、环己醇和 2-甲基环己醇确实被包络进 β -CD 空腔中形成三元包络物, 使 BrN 处于刚性的微环境中. 表 1 所列为在分别变化环己烷、环己醇、2-甲基环己醇和 β -CD 浓度时得到的最大荧光偏振值. 环己烷使偏振度增加最大, $P=0.41$, 环己醇或 2-甲基环己醇分别使偏振度最大达 0.26 和 0.22. 表明环己烷与 β -CD/BrN 形成三元包络物后使 BrN 所处微环境刚性增加最大, 发射最强的 RTP.

2.1.3 包络常数 在环己烷存在下, 三元包络物的包络常数可以为机理研究提供有益的信息. 下面我们从三元包络物的包络常数来讨论环己烷对 BrN 发射 RTP 的影响. 已知萘及萘

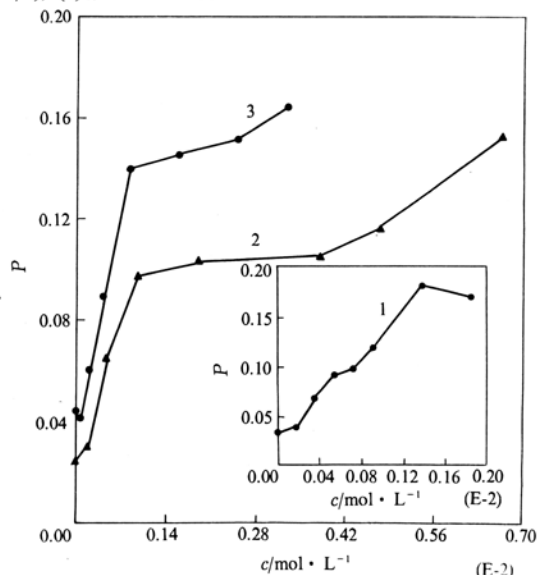


图3 变化环己烷(曲线 1, 插图), 环己醇(曲线 2) 和 2-甲基环己醇(曲线 3) 的浓度对 α -溴代萘 (10^{-5} mol/L) 荧光偏振的影响

分别固定 β -环糊精浓度: 1 为 5×10^{-4} mol/L, 2, 3 为 10^{-3} mol/L

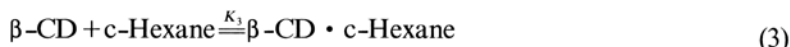
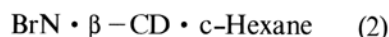
表 1 BrN/ β -CD/Hex 三元包络物中 BrN 的
荧光偏振度及包络常数

	c-Hexane	c-HexOH	c-MHexOH
$P(\text{Hex})^{\text{a)}}$	0.18	0.15	0.16
$P(\beta\text{-CD})^{\text{b)}}$	0.41	0.26	0.22
$K_2/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	250	709	680
$K_4/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	12 470	1 045	1 646

a) 固定 β -CD 浓度 (环己烷: $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 其它: 10^{-3} mol/L), 分别改变 c-Hexane、c-HexOH 或 c-MHexOH 的浓度时得到的最大偏振值

b) 分别固定 c-Hexane ($9.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)、c-HexOH (0.047 mol/L) 或 c-MHexOH (0.082 mol/L) 浓度, 改变 β -CD 浓度时得到的最大偏振值

的衍生物与 β -CD 能形成 1:1 的包络物, 当有醇存在下, 三者形成 1:1:1 的三元包络物^[6]. 由于环己烷与环己醇的分子结构和大小相近, 我们也可认为 β -CD/BrN/c-Hexane 形成 1:1:1 的络合物. 因此 β -CD/BrN/c-Hexane 三元包络物的形成可以用四步平衡方程式表示^[6]:



K_i 是相应的包络常数, 据 Benesi-Hildebrand 方法^[11], 在固定 β -CD 浓度下, 当环己烷浓度远大于三元包络物浓度时, 对于三元包络物可得到方程式 (5):

$$1/(I_p - I_0) = 1/(K_2\alpha[\text{Hex}][\text{CD}]) + 1/(\alpha[\text{CD}]) \quad (5)$$

式中 I_p 是三元包络物的荧光强度, I_0 是环己烷浓度为 0 时的荧光强度, α 是相关于量子产率和仪器条件的常数. 根据方程式 (5), 以 $1/(I_p - I_0)$ 对 $1/[\text{Hex}]$ 作图, 由直线斜率与截距的比值求得 K_2 列在表 1.

在 β -CD 浓度变化范围内, 当环己烷或醇的浓度固定且远大于 BrN 和 β -CD 时, 可得到方程式 (6):

$$1/(I_p - I_0) = 1/(K_4[\text{CD}]) + 1 \quad (6)$$

根据方程式 (6), 以 $1/(I_p - I_0)$ 对 $1/[\text{CD}]$ 作图, 由直线斜率求得 K_4 列在表 1.

由表 1 可见加入环己烷时的 K_4 包络常数比环己醇或 2-甲环己醇的 K_4 包络常数大一个数量级, 甚至也远大于其它醇类 (如丙醇、丁醇、叔丁醇等)^[6], 表明在环己烷存在下能显著地增加 BrN 与 β -CD 的包络能力, 这也恰好说明前面所述的光谱变化. K_2 为环己烷与 β -CD/BrN 之间的包络常数, 可见环己醇和 2-甲环己醇的 K_2 值比文献值^[6]大近 4 倍 (已扣除修饰环糊精的差异), 这可能与甲醇存在有关. Ponce 等^[6]研究了直链、支链和环状醇类对三元包络物的影响, 表明大的包络常数并不是产生强 RTP 发射的主要原因, 而是由醇的立体结构起决定作用. 本文实验表明环己烷不仅立体结构有利于形成紧密的三元包络物, 而且包络常数也明显高于醇类, 有利于形成稳定的三元包络物, 有效地清除空腔内的 O_2 分子, 使之在不除氧条件下, 诱导 BrN 发射非常强的 RTP.

2.2 c-Hexane/ β -CD/BrN 三元包络物的形成和动态猝灭机理

芳香烃化合物的荧光或磷光强度一般随着 β -CD 包络物的形成而增大. 图 4 为 β -CD 浓度变化对 BrN 的 RTP 强度及寿命的影响, 可见随着 β -CD 浓度增大, 由于三元包络物的形成, RTP 强度相应增大 (荧光也增大, 未画出).

发光寿命是微环境的灵敏指示剂, 在环己烷存在下, 三元包络物组分之间的相互作用可以

表2 不同 β - 环糊精浓度下三元包络物的磷光寿命及 S - V 猝灭常数

$C_{CD}(\times 10^{-3})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	τ/ms	τ/ms	$K_{SV}/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$			
	c-Hexane	c-HexOH	CD(c-Hexane)	CD(c-HexOH)	c-Hexane	c-HexOH
0.050	7.94		241.9	5.38	27.3	1.06
0.070	7.85					
0.10	7.76					
0.50	7.35					
0.70	7.35	7.69				
1.0	7.32	7.94				
5.0	7.24	7.78				
7.0	7.18	7.68				
10	7.04	7.44				

从寿命反映出来。从图4和表2中我们不难发现,三元包络物中 BrN 的寿命在体系开始呈现出 RTP 发射时,随 β -CD 浓度增大呈现减小的趋势。这表明随 β -CD 浓度增大在体系中存在动态猝灭过程。二元或三元包络物的形成对荧光发射有猝灭作用已见文献[10]报道,但还未见过在 RTP 研究中有关猝灭的报道。本文实验表明由于 β -CD 三元包络物的形成,对 BrN 的 RTP 发射也同样存在动态猝灭作用。在环己烷或环己醇存在下,引起三元包络物的寿命分别下降 11.3% ~ 6.3%。这可能由于环己烷和 BrN 与 β -CD 之间存在一定的竞争平衡有关,使 BrN 感受到更多的外部环境。

由于 BrN 只有包络在 β -CD 空腔中才能发射 RTP,当环己烷、环己醇或 β -CD 不存在时,体系观察不到 RTP 发射,因此我们无法测得 τ_0 ,但我们近似以含较小 β -CD 或环己烷或环己醇浓度时的 τ 为最大值 τ_0 ,以 $\tau_0/\tau - 1$ 分别对 [c-Hexane], [c-HexOH] 或 [β -CD] 作图,近似求得 Stern-Volmer 表观常数列在表 2。可见环己烷存在下的 Stern-Volmer 猝灭常数大于环己醇存在下的,表明环己烷诱导 BrN 与 β -CD 的作用更强。Ponce 等^[6]研究醇对 β -CD 三元包络物的 RTP 的影响时,认为直链醇是起空间调节作用,而环状醇是起空间填充作用。我们的实验表明在 β -CD 三元包络物形成过程中存在着动态猝灭过程,因此环己烷或环己醇存在下体系的相互作用不能简单地认为只有空间填充作用,而还有一定的空间调节作用。然而较小的 Stern-Volmer 猝灭常数又表明动态过程不显著,这也说明环己烷和环己醇与 β -CD 的作用主要是以空间填充作用为主。

2.3 甲醇的影响

上述实验已经表明环己烷作为空间填充剂或空间调节剂能与 β -CD 和 BrN 形成三元包络物,使 BrN 发射强的 RTP。当在体系中加入少量甲醇,又能使 RTP 和 τ 值得到显著的提高,在 RTP 和 τ 值达到最大值后,呈现恒定不变。除甲醇外,我们实验了其它醇类存在下对 β -CD/BrN/c-Hexane 三元包络物发光性质的影响,结果列在表 3。可见除甲醇外,其它一些短

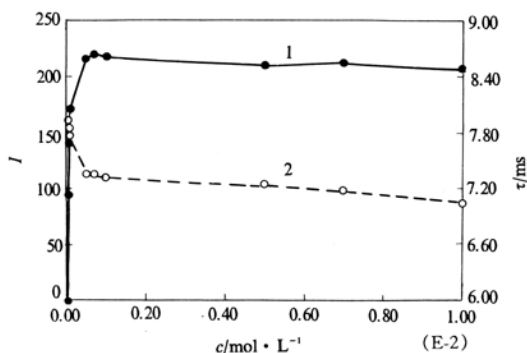
图4 环己烷存在下, β - 环糊精浓度对三元包络物室温磷光强度(曲线1)和寿命(曲线2)的影响

表 3 不同醇存在下对三元包络物的发光性质的影响

醇 类	I_p	I_f	τ_p/ms
	17	230	5.14
甲醇	85	199	7.41
乙醇	87	244	7.30
正丙醇	90	243	7.40
异丙醇	124	> 1000	7.15
1- 丁醇	76	230	7.05
2- 丁醇	75	225	7.00
2- 甲丙醇	45	220	5.25
叔丁醇	80	230	7.10
1- 戊醇	70	207	7.35
2- 甲丁醇	50	230	2.25
环己醇	62	280	6.89
1- 庚醇	20	137	6.06
1- 辛醇	12	137	5.88

链醇也同样有增强作用,而长链醇则随链长的增加而减小 RTP 发射. 甲醇在体系中究竟起什么作用目前还不得而知. 文献已报道甲醇等醇类在 β -CD 中的包络常数很小,在 0.3 ~ 100 L/mol 之间^[12], 甲醇等短链醇类是否与 β -CD/BrN/c-Hexane 形成四元包络物也尚无确凿证据. 但从实验中可明显观察到短链醇类的存在有利于 β -CD/BrN/c-Hexane 三元包络物的形成,从而有利于体系发射 RTP.

参 考 文 献

- 1 Szejtli J. Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes. Budapest: Akademiai Kiado, 1982
- 2 Fendler J H. Membrane mimetic chemistry, New York: John-Wiley and Sons, 1982
- 3 Turro N J, Bolt J D, Kuroda Y *et al.* A study of the kinetic of inclusion of halonphthalenes with β -cyclodextrin via time correlated phosphorescence. Photochem Photobiol, 1982, 35(1): 69 ~ 72
- 4 Scypinski S, Cline Love L J. Room-temperature phosphorescence of polynuclear aromatic hydrocarbons in cyclodextrins. Anal Chem, 1984, 56(3): 322 ~ 327
- 5 Jin W J, Wei Y S, Xu A W *et al.* Cyclodextrin induced room-temperature phosphorescence of some hydrocarbon and nitrogen heterocycles in the presence of cyclohexane. Spectrochimica Acta, 1994, 50A(10): 1769 ~ 1775
- 6 Ponce A, Wong P A, Way J J *et al.* Intense phosphorescence triggered by alcohols upon formation of a cyclodextrin ternary complex. J Phys Chem, 1993, 97(42): 11137 ~ 11142
- 7 张 勇,黄贤智,许金钩等. 磁场效应下分子发光行为的研究(V)——恒定磁场效应下脂肪醇、 β -环糊精、 α -溴代萘包络物的室温磷光. 高等学校化学学报, 1994, 15(2): 181 ~ 184
- 8 陈国珍,黄贤智,许金钩等. 荧光分析法(第二版). 北京: 科学出版社, 1990
- 9 Vo-Dinh T. Room Temperature Phosphorimetry for Chemical Analysis. New York: John Wiley and Sons, 1984
- 10 Schutte J M, Ndou T T, Munoz de la Pena A *et al.* Influence of alcohols on the β -cyclodextrin acridine complex. J Am Chem Soc, 1993, 115(1): 292 ~ 298
- 11 Benesi H A, Hildebrand J H. A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons. J Am Chem Soc, 1949, 71(8): 2703 ~ 2707
- 12 Matsui Y, Mochida K. Binding forces contributing to the association of cyclodextrin with alcohol in an aqueous solution. Bull Chem Soc Jpn, 1979, 52(10): 2808 ~ 2814