

1-溴萘- β -环糊精-阴离子表面活性剂 三元包合物的室温磷光

杜新贞* 张勇^a 江云宝 林丽榕 黄贤智 陈国珍

(厦门大学化学系 国家教委材料和生命过程分析科学开放实验室 厦门 361005)

(^a厦门大学环境科学研究中心)

摘要 在 β -环糊精(β -CD)溶液中,加入阴离子表面活性剂(AS)可诱导1-溴萘(1-BrN)发射强的室温磷光(RTP).组成测定表明溶液中形成了稳定的1:1:1/1-BrN: β -CD:AS三元包合物.光谱和溶液表面张力分析显示阴离子表面活性剂的疏水性烷基链有一部分被包含在 β -CD空腔内,未被包含部分则绕曲在 β -CD腔口处从而为腔内1-BrN分子的磷光提供了有效保护.因该三元包合物带有阴离子极性头基,其沉淀可均匀分散在溶液中,形成了稳定的乳状液.得到了稳定的RTP.

关键词 1-溴萘, β -环糊精,阴离子表面活性剂,室温磷光,加合作用

在环糊精介质中,以卤代烷或醇作外重原子微扰剂,可观察到多环芳烃的RTP^[1,2].对于内含重原子的1-BrN分子,醇、腈也可诱导其RTP^[3].该体系反应时间长,形成的三元包合物微晶吸附在玻璃容器内壁上,这种现象被认为是该法的严重缺点.为此,Nocera通过修饰环糊精以增加所形成包合物的溶解度^[4,5].Turro在1-BrN分子上连接了一个长链季铵盐取代基也达到了同样的目的^[6].本文利用阴离子表面活性剂作为第二个客体分子,既可使三元包合物沉淀均匀分散在溶液中,又得到了1-BrN强而稳定的RTP.并利用磷光对其周围微环境的高度敏感性、¹H NMR和溶液表面张力研究了表面活性剂与1-BrN和 β -CD的相互作用,探讨了阴离子表面活性剂诱导产生室温磷光的机理.

1 实验

1.1 仪器及试剂

Hitachi 650-10 S 荧光分光光度计. VARIAN UNITY⁺ 500 核磁共振波谱仪.

1-溴萘(上海试剂一厂)为化学纯,用前减压重蒸馏,并用无水硫酸钠干燥. β -环糊精(β -CD 苏州味精总厂)用蒸馏水重结晶三次.十二烷基硫酸钠(SDS 进口分装).十二烷基苯磺酸钠(SDBS 进口分装).对甲基苯磺酸钠(上海试剂一厂)为分析纯.二次去离子水重新蒸馏后使用.

1.2 实验方法

* 男,33岁,博士,副教授

收稿日期:1996-12-17,国家自然科学基金资助课题(29475206)

移取含 1-BrN 的 0.01 mol/L 阴离子表面活性剂溶液于 10 mL 容量瓶中,加入适量 β -CD,稀释至刻度混合均匀,稳定 1h 后测量其磷光光谱.溶液表面张力用最大气泡法测定,温度保持在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 三元包合物的 RTP 光谱

图 1 为 1-BrN, β -CD 和阴离子表面活性剂三元体系的荧光和磷光光谱.和 SDS 相比, SDBS 分子内因含有苯环,其胶束溶液可产生较强的荧光($\lambda_{\text{ex}} = 283 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 348 \text{ nm}$).加入 1-BrN 可显著熄灭 SDBS 胶束的荧光,说明在胶束内 1-BrN 分子靠近苯环.由于其外重原子效应,降低了 SDBS 分子的荧光量子产率.

在含有 1-BrN 和 β -CD 溶液中,加入阴离子表面活性剂可观察到极强的 1-BrN 分子蓝绿色磷光.因为磷光对周围微环境极为敏感,说明加入阴离子表面活性剂极大地改善了激发态 1-BrN 分子所处的微环境.由图 1 可以看出,其敏化作用为 $\text{SDBS} \gg \text{SDS}$.而且,对于 1-BrN: β -CD:SDBS 体系,还可观察到 SDBS 荧光强度进一步降低,说明 1-BrN 与 SDBS 中芳环相互作用更强,1-BrN 的外重原子效应导致 SDBS 荧光进一步减弱.图 2 示出了 1-BrN 浓度对 1-BrN: β -CD:SDBS 体系中 SDBS 荧光和 1-BrN 磷光的影响.随着 1-BrN 浓度增大, SDBS 荧光强度逐渐下降,1-BrN 磷光强度逐渐提高.进一步说明 SDBS 荧光减弱起于 1-BrN 的外重原子效应.同时,伴随着磷光的产生,溶液轻度乳化,1-BrN 分子的激发波长由 275 nm 位移至 290 nm.由于本实验条件下 1-BrN 分子在 β -CD 溶液或表面活性剂胶束溶液中均不产生磷光,可以认为在溶液中形成了 1-BrN: β -CD:AS 三元包合物.

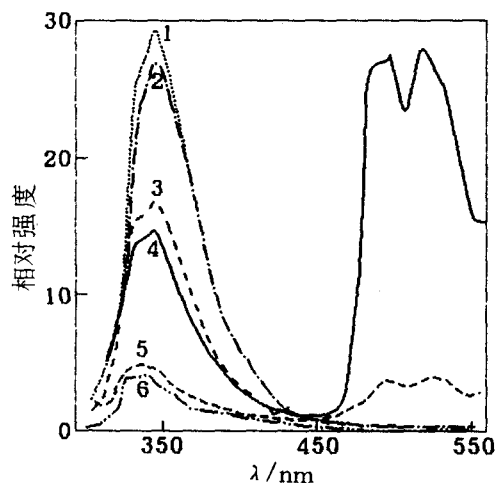


图 1 三元包合物的荧光和磷光光谱

1—SDBS; 2—SDBS + β -CD; 3—SDBS + 1-BrN;
4—1-BrN + β -CD + SDBS; 5—1-BrN + β -CD + SDS;
6—1-BrN + β -CD. 1-BrN: $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
SDBS: $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, β -CD: $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
SDS: $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, β -CD: $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

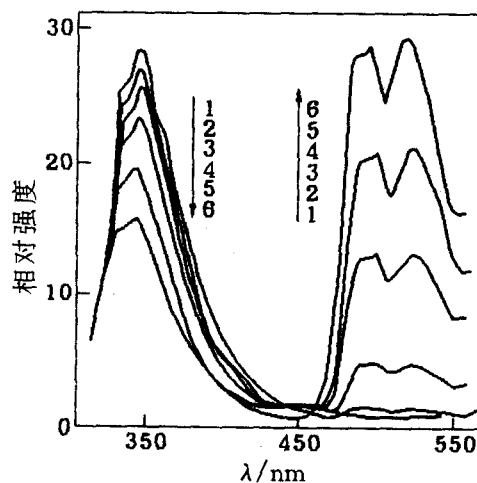


图 2 1-BrN 浓度对 SDBS:1-BrN: β -CD 体系发光光谱的影响

1—0; 2— $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 3— $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
4— $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 5— $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
6— $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. SDBS: $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 β -CD: $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.2 ^1H NMR 光谱

图 3 示出了 β -CD 及其与 SDBS 形成包合物在 D_2O 中 ^1H -NMR 光谱. 根据 β -CD 的结构, 3-H 和 5-H 位于空腔内, 而 1-H, 2-H, 4-H 位于空腔外. SDBS 的加入可使 β -CD 的质子峰向高场位移, 3-H 和 5-H 位移尤为显著, 其 $\Delta\delta$ 分别为 0.22 和 0.12, 说明 SDBS 进入了 β -CD 整个空腔, 这与文献[6,7]报道的结果相一致. 另一方面, 在 SDBS 存在下, β -CD 的 ^1H -NMR 分辨率下降说明 SDBS 与位于空腔口处的质子 1-H, 2-H, 4-H 有显著的相互作用; SDBS 的苯环质子峰向低场位移也说明与极性头基相连的苯环和 β -CD 空腔相近而发生了相互作用. 在 β -CD 重水溶液中加入对甲基苯磺酸钠几乎不改变 β -CD 的 ^1H -NMR 光谱, 说明极性大的对甲基苯磺酸钠未能进入空腔形成包合物. 同时也表明是表面活性剂的疏水性烷基链进入了 β -CD 空腔而不是其极性头基.

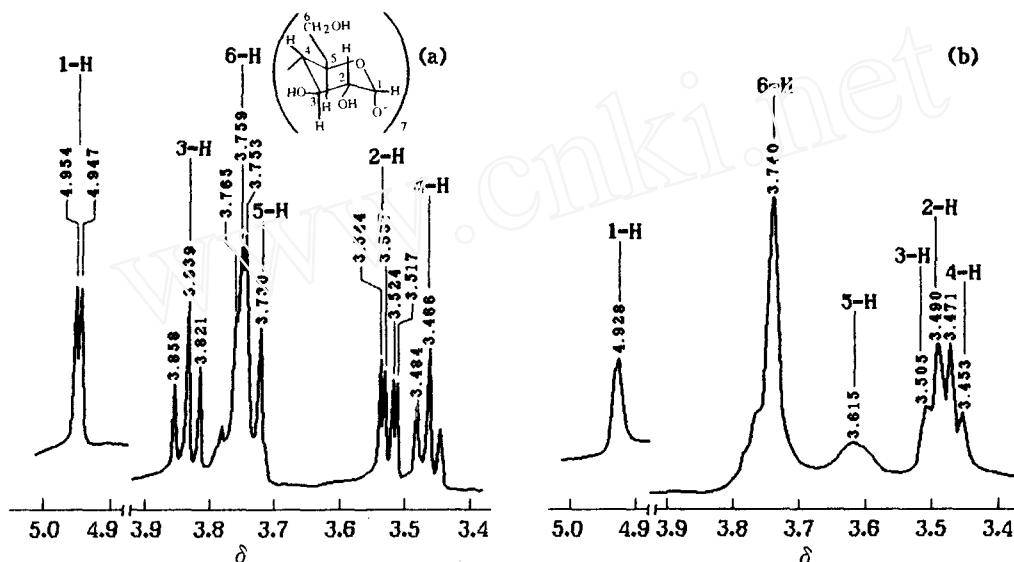


图 3 β -CD(a)及其与 SDBS 包合物(b)的 ^1H -NMR 光谱
 β -CD: $5.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; SDBS: $4.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 溶剂: D_2O

2.3 AS 用量对 RTP 的影响

图 4 以 SDBS 为例示出了有无 β -CD 存在时表面活性剂溶液的表面张力曲线. 由图中可以看出, 在水溶液中, 随着 SDBS 浓度的增加, 溶液中胶束的形成导致溶液表面张力逐渐下降, 其临界胶束浓度 (cmc) 为 $2.4 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 然而, 在 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ β -CD 存在下, 溶液表面张力随 SDBS 浓度变化与无 β -CD 存在时有显著差异. 当 SDBS 浓度小于 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液表面张力与 β -CD 单独存在时相同. 说明溶液中不存在引起表面张力下降的 SDBS 多聚体和胶束, 加入 β -CD 阻止了胶束的形成; 当 SDBS 浓度大于 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液的表面张力开始下降. 进一步增加 SDBS 浓度可促使溶液中胶束的形成, 进一步降低溶液表面张力. 由此可见, 溶液表面张力在 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 处产生突变直接证明 SDBS 和 β -CD 形成了摩尔比为 1:1 二元包合物. 与文献中报道的表面活性剂与 β -CD 形成包合物的组成一致[7,8].

图 5 为 SDBS 浓度对 1-BrN 分子磷光和溶液表面张力的影响. 在 $2.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ β -

CD 存在下,当 SDBS 浓度小于 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,磷光随 SDBS 浓度增大而急剧增强,但溶液表面张力保持不变;当 SDBS 浓度大于 β -CD 浓度时,溶液表面张力开始下降,说明在三元体系中 β -CD 与 SDBS 的摩尔比仍为 1:1. 磷光强度达到最大值后,随着 SDBS 浓度继续增大,磷光强度开始下降;当 SDBS 浓度大于其表观 cmc ($7.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时,磷光强度会急剧下降,但溶液表面张力达到最小值并保持恒定. 大量胶束存在时可熄灭 1-BrN 磷光,溶液变为透明. 因此时溶液的光谱结构与含 1-BrN 的 SDBS 胶束溶液光谱结构相似,说明三元包合物分解,1-BrN 分子转移至 SDBS 胶束内. 考察 SDS 对 RTP 的影响得出了与 SDBS 相似的结论.

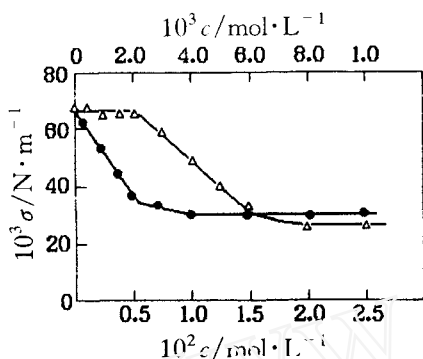


图4 β -CD 存在(Δ)和不存在(\bullet)
下溶液表面张力曲线
上:SDBS;下:SDBS+ β -CD.
 β -CD: $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

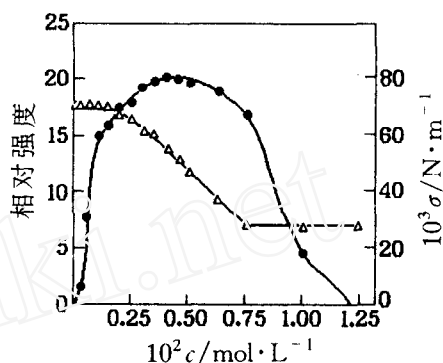


图5 SDBS 对溶液表面张力(Δ)
和 RTP (\bullet)的影响
1-BrN: $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 β -CD: $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

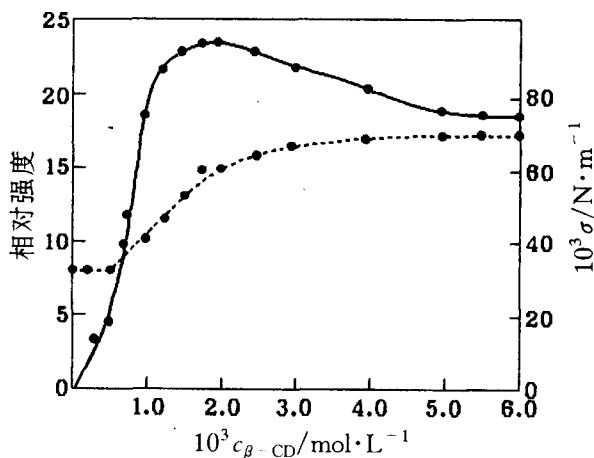


图6 β -CD 对溶液表面张力(.....)
和 RTP (—)的影响
1-BrN: $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;SDBS: $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.4 β -CD 用量的影响

图6为 β -CD 用量对 1-BrN: β -CD:SDBS 体系 RTP 的影响. 在 SDBS 胶束溶液中,1-BrN 不产生磷光. 加入 β -CD 可观察到 1-BrN 较强的 RTP. 当 β -CD 浓度大于 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,溶液表面张力开始增加,说明溶液中的胶束开始解离. 继续增加 β -CD 浓度可使磷光强度急剧增加和表面张力逐渐提高. 在 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ β -CD 附近,磷光强度达到其最大值,溶液表面张力也接近于其极限值,表示溶液中胶束已完全分解. β -CD 浓度进一步增加将会导致磷光强度下降和表面张力略有提高. 对于 1-BrN-CDSDS 体系,得到了相似的结论.

2.5 1-BrN, β -CD 和阴离子表面活性剂的加合作用

1-BrN 可与 β -CD 形成 1:1 包合物^[3]. 前已述及,阴离子表面活性剂也可与 β -CD 形成

1:1 包合物. 对于 1-BrN: β -CD:AS 三元体系, 我们用平衡移动法测定了其组成. 图 7a 和 7b 分别给出了斜率为 1.14 和 1.04 两条直线, 说明 1-BrN: β -CD 和 1-BrN:SDBS 摩尔比为 1:1, 表示在溶液中形成了 1:1:1/1-BrN: β -CD:SDBS 三元包合物. 利用 Benesi-Hildebrand 方程^[9]进一步证实了上述组成, 同时估算了 1-BrN: β -CD:SDS 和 1-BrN: β -CD:SDBS 三元包合物的表观稳态常数分别为 $(2.40 \pm 0.30) \times 10^5 \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ 和 $(3.38 \pm 0.5) \times 10^5 \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$, 比 1-BrN: β -CD 二元包合物稳定常数 $(7.02 \pm 0.29) \times 10^2 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 大得多. 温度试验证实 1-BrN: β -CD:SDBS 体系在 60℃ 仍可发射弱的 RTP. 说明三元包合物非常稳定, 而且阴离子表面活性剂对 1-BrN 磷光提供了有效保护.

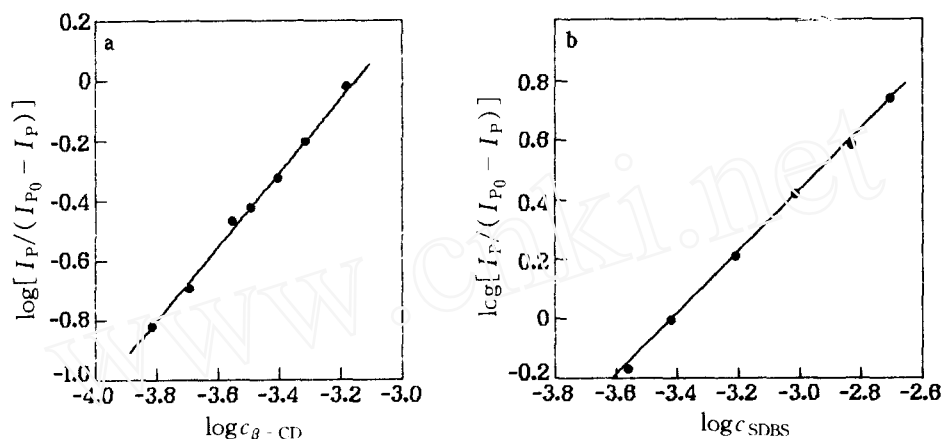


图 7 平衡移动法测定 1-BrN: β -CD:SDBS 三元包合物的组成

1-BrN: $5.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (a) SDBS: $4.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) β -CD: $2.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

根据 β -CD 空腔大小(腔口直径 $\sim 0.78 \text{nm}$, 深度 $\sim 0.78 \text{nm}$, 体积 $\sim 0.346 \text{nm}^3$ ^[10]), 1-BrN 分子(长度 $\sim 0.72 \text{nm}$, 体积 $\sim 0.132 \text{nm}^3$ ^[11]) 可被完全包含在空腔内. 然而, 对于第二客体分子表面活性剂, 溶液表面张力测定和光谱变化表明其疏水性烷基链 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 与 β -CD 结合, 与 SDBS 具有相同极性头基的对甲基苯磺酸钠不能诱导 1-BrN 产生磷光也为此提供了附加证明. 考虑到 β -CD 的空腔深度, SDS 和 SDBS 的直链烷基 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (长度 $\sim 1.54 \text{nm}$, 体积 $\sim 0.323 \text{nm}^3$ ^[12]) 中至多有 6 个碳原子(长度 $\sim 0.783 \text{nm}$, 体积 $\sim 0.161 \text{nm}^3$) 被包含在空腔内, 其余部分和极性头基位于空腔外. 另外, 1-BrN 分子对 SDBS 荧光的显著熄灭提示 β -CD 空腔中的 1-BrN 分子与 SDBS 中靠近极性头基的芳环位置相近. 据此可推测未被空腔包合的部分疏水性烷基链有可能在腔口处绕曲而使端基处苯环接近空腔内 1-BrN 分子, 从而因 1-BrN 分子的外重原子效应导致 SDBS 分子内苯基的荧光量子产率降低. 该实验结果与文献中根据 NMR 光谱推测的结果相一致^[6]. 至于 1-BrN: β -CD:SDBS 体系比 1-BrN: β -CD:SDS 体系磷光更强的原因, 我们正在进一步研究.

2.6 1-BrN: β -CD:AS 体系的分析特性

在 β -CD 溶液中, 加入阴离子表面活性剂 15min 后就可观察到 1-BrN 的强的 RTP, 1h 后磷光强度基本恒定. 由于阴离子表面活性剂带有亲水基团, 所形成的三元包合物沉淀可均匀分散在溶液中, 溶液在 7h 内不发生沉降, 磷光强度稳定. 我们以 1-BrN: β -CD:SDBS 为例考察了其分析特性. 发现在 $0 \sim 5.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内磷光强度与 1-BrN 浓度成线性关系. 检测限为 $8.0 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 11 次平行测定的 RSD 值为 2.92%.

References

- 1 L. L. J. Cline, R. Weiberger, *Spectrochim. Acta*, Part A, **1983**, *38B*, 1421.
- 2 Y. S. Wei, W. J. Jin, R. H. Zhu, G. W. Xing, C. S. Liu, S. S. Zhang, B. L. Zhou, *Spectrochim. Acta*, Part A, **1996**, *52*, 83.
- 3 N. J. Turro, J. D. Bolt, Y. Kuroda, I. Tabushi, *Photochem. Photobiol.*, **1982**, *35*, 69.
- 4 A. Ponce, P. A. Wong, J. J. Way, D. G. Nocera, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 11137.
- 5 V. K. Hartmann, M. B. H. Gray, A. Ponce, D. G. Nocera, P. A. Wong, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *243*, 239.
- 6 N. J. Turro, T. Okubo, C. J. Chung, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1789.
- 7 W. B. QI, H. S. LUO, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, **1992**, *20*, 1052 (in Chinese).
- 8 J. W. Park, H. J. Song, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 6454.
- 9 S. Hamai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 3954.
- 10 J. Sezjti, "Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes", Akademiai Kiado, Budapest, **1982**, p. 34.
- 11 Q. E. Zhang, D. G. Wei, W. J. Shen, "Molecular Structure and Physical Properties", Science Press, Beijing, **1960**, p. 93 (in Chinese).
- 12 C. Tanford, "The Hydrophobic Effect, Formation of Micelles and Biological Membranes", Wiley, New York, **1980**, p. 51.

Room - temperature Phosphorescence of 1 - Bromonaphthalene — β -Cyclodextrin—Anionic Surfactant Inclusion Complexes

DU Xin - Zhen* ZHANG Yong^a JIANG Yun - Bao
LIN Li - Rong HUANG Xian - Zhi CHEN Guo - Zhen

(The Research Laboratory of SEDC of Analytical Science for Life and
Material Chemistry, Department of Chemistry, Xiamen University, 361005)
(*Research Center of Environmental Science, Xiamen University, 361005)

Abstract Intense room - temperature phosphorescence (RTP) of 1 - bromonaphthalene (1 - BrN) induced by anionic surfactants (AS) was studied in aerated aqueous β - cyclodextrin (β - CD) solution. It has been found that considerably enhanced RTP arises from the formation of the 1:1:1/AS:1 - BrN: β - CD ternary inclusion complex. Analyses of spectral structure and surface tension of solutions suggest that the hydrophobic hydrocarbon chain of surfactants was partly included in the apolar cavity of β - CD and the part with the polar head group of hydrocarbon chain located outside the cavity coiled over the top of β - CD, providing an effective protection for RTP. Since it contains a surfactant with a polar head group, the complex precipitate was homogeneously dispersed in aqueous solution and stable RTP was obtained.

Keywords 1 - bromonaphthalene, β - cyclodextrin, anionic surfactants, room - temperature phosphorescence, inclusion