

## $\beta$ -环糊精存在下直链脂肪醇诱导 1-溴萘室温磷光光谱研究\*

杜新贞 张勇<sup>†</sup> 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, 厦门大学环境科学研究中心<sup>†</sup>, 厦门, 361005)

**摘要** 研究了  $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)溶液中直链脂肪醇(A)诱导 1-溴萘(1-BrN) 的室温磷光光谱性质. 结果表明, 三元包络物中 1-BrN 分子的磷光起初随醇中碳原子数的增加而增强, 正戊醇对磷光呈现最大的敏化作用, 随后从正己醇至正辛醇, 磷光强度逐渐下降. 测定了包络物组成和稳定常数, 发现 1-BrN 和 A :  $\beta$ -CD 包络物的结合强度是三元包络物磷光强弱的决定性因素. 并从三元包络物可能的结构解释了醇分子大小对室温磷光的影响.

**关键词** 1-溴萘,  $\beta$ -环糊精, 脂肪醇, 包络物, 室温磷光

**分类号** O657.31

在  $\beta$ -CD 介质中, 利用外重原子微扰剂或除氧技术可观察到多环芳烃的室温磷光(RTP)<sup>[1,2]</sup>. 而对含有内重原子效应的 1-BrN 分子, 在  $\beta$ -CD 溶液中加入醇后未经除氧就可观察到其强室温磷光<sup>[3]</sup>. 文献<sup>[4,5]</sup>指出, 醇羟基与环糊精腔口处的仲羟基形成氢键, 而其碳氢链则覆盖在环糊精腔口处, 阻止了氧对磷光的熄灭, 提高了发光体的磷光量子产率. 但他们使用的醇皆为含碳原子数小于 5 的直链醇或支链醇以及环己醇. 本文系统研究了直链脂肪醇(C1—C8)对  $\beta$ -CD 溶液中 1-BrN 室温磷光的影响, 发现 1-BrN 与 A :  $\beta$ -CD 包络物的缔合强度与磷光强度密切相关, 并试图从包络物分子结构方面揭示磷光强弱与醇分子大小的关系.

### 1 实验部分

移取 0.1 mol/L 1-BrN 甲醇溶液 10  $\mu$ L 于 10 mL 容量瓶中, 加入适量  $\beta$ -CD 和脂肪醇, 用蒸馏水稀释至刻度, 静置 12 h, 溶液经超声波混合后在荧光分光光度计上进行磷光测定.

### 2 结果与讨论

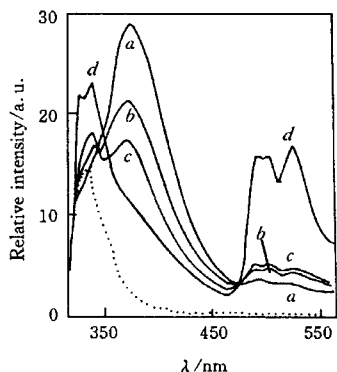
#### 2.1 A : 1-BrN : $\beta$ -CD 三元包络物的 RTP 光谱

1-BrN 分子因溴的内重原子效应, 导致激发单重态能量向激发三重态转移, 所以, 与母体萘相比只产生弱的荧光( $\lambda_{ex} = 275$  nm,  $\lambda_{em} = 337$  nm)<sup>[6]</sup>. 在  $\beta$ -CD 溶液中, 它可与  $\beta$ -CD 形成 1 : 1 的包络物<sup>[7]</sup>. 当 1-BrN 浓度较高时, 由于  $\beta$ -CD 空腔对其激发三重态的保护作用, 溶液未经除氧即可观察到 1-BrN 弱的 RTP, 同时在 370 nm 处出现一个宽而无特征的荧光峰(图 1), 因其激发波长( $\lambda_{ex} = 290$  nm)与 337 nm 处荧光峰不同, 可以把该荧光归因于基态二聚体荧光<sup>[8]</sup>. 说明在  $\beta$ -CD 溶液中形成了 2 : 2/1-BrN :  $\beta$ -CD 包络物. 在  $\beta$ -CD 中加入甲醇可使 370 nm 处的荧光强度降低, 337 nm 处的荧光强度提高, 495 nm 和 525 nm 处磷光增强. 乙醇比甲醇作用更强. 加入正丙醇可基本消除 370 nm 处的荧光, 而 337 nm 处的荧光和磷光显著增强, 溶液混浊, 说明 2 : 2 包络物分解. 加入其它醇可观察到类似现象, 但光谱轮廓不再发

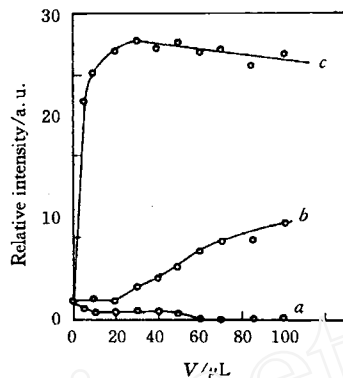
收稿日期: 1996-12-28. 联系人及第一作者: 杜新贞, 男, 32 岁, 副教授, 博士研究生.

\* 国家自然科学基金资助课题.

生变化. 说明醇的加入极大地改善了 1-BrN 分子所处的微环境, 保护了其磷光. 这些现象表明在溶液中形成了 A : 1-BrN :  $\beta$ -CD 三元包络物.



**Fig. 1** Total spectra of 1-BrN (···) and the corresponding complexes (—) with  $\beta$ -CD  
a. No alcohol; b. 0.05% (volume ratio) methanol; c. 0.05% ethanol; d. 0.05% n-propanol;  $\beta$ -CD:  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L.



**Fig. 2** Dependence of RTP on alcohols  
a. Ethanol; b. n-Propanol; c. n-Butanol;  $\beta$ -CD:  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L.

## 2.2 醇用量对 RTP 的影响

在  $\beta$ -CD 溶液中, 1-BrN 分子的磷光对醇的用量呈现极大的依赖性. 图 2 示出乙醇、正丙醇和正丁醇用量对磷光强度的影响. 从乙醇至正丁醇, 醇的烷基链愈长, 磷光愈强.

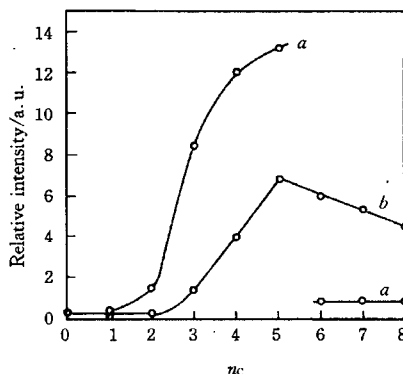
实验结果表明, 正戊醇对磷光显示最强的敏化作用. 随后, 磷光强度又随醇中碳原子数增加而逐渐下降. 图 3 为磷光强度与醇中碳原子数的关系. 在 1% (体积比) 醇的溶液中, 因正己醇、正庚醇和正辛醇的用量大于其在水中的溶解度, 溶液严重乳化, 导致散射光太强, 在常规荧光分光光计上观察不到 RTP. 为此, 将醇的浓度降至  $4.5 \times 10^{-3}$  mol/L. 由图 3 曲线 b 可以明显看出, 随着碳氢链增长, 磷光强度从甲醇至正戊醇仍呈上升趋势, 但从正戊醇至正辛醇磷光强度逐渐下降, 说明醇对 RTP 的影响与其碳氢链长度有密切关系.

## 2.3 包络物的平衡常数

1-BrN 或醇可与  $\beta$ -CD 形成 1 : 1 的包络物<sup>[7, 9]</sup>. 如果醇、1-BrN 和  $\beta$ -CD 形成 1 : 1 : 1 三元包络物, 其形成步骤可用下列平衡式表示:



则总平衡式为



**Fig. 3** Dependence of RTP on the number of carbon atoms ( $n_c$ ) in alcohols  
Alcohol: a. 1.0%; b.  $4.5 \times 10^{-3}$  mol/L;  $\beta$ -CD:  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L.

Hamai<sup>[10]</sup>已经导出上述反应式的 Benesi-Hildebrand 方程式:

$$1/\Delta I_p = 1/aK[\beta\text{-CD}][A] + 1/a$$

式中  $K$  为表观平衡常数,  $\Delta I_p$  是有无醇存在时的磷光强度差值,  $a$  是仪器常数,  $[\beta\text{-CD}]$  和  $[A]$  分别为  $\beta\text{-CD}$  和直链脂肪醇平衡时的浓度. 当  $[\beta\text{-CD}]$  保持恒定时,  $1/\Delta I_p$  对  $1/[A]$  作图应是一条直线, 直线的截距除以其斜率可得方程(3)的表观平衡常数.

正丁醇: 1-BrN:  $\beta\text{-CD}$  体系的双倒数图为一一直线(图略), 其相关系数为 0.993 9. 表明正丁醇、1-BrN 和  $\beta\text{-CD}$  形成了 1:1:1 的三元包络物, 其它醇参与的体系结果相似. 估计的  $K$  值随醇中碳原子数的增加单调上升(表 1), 与醇对磷光的敏化作用不一致.

Table 1 Equilibrium constants for A: 1-BrN:  $\beta\text{-CD}$  systems

Alcohols	$K^*$ /(L <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup> )	$K_1$ /(L·mol <sup>-1</sup> )	$K_2$ /(L·mol <sup>-1</sup> )	Alcohols	$K^*$ /(L <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup> )	$K_1$ /(L·mol <sup>-1</sup> )	$K_2$ /(L·mol <sup>-1</sup> )
Ethanol	$7.10 \times 10^2$	0.93	$7.64 \times 10^2$	<i>n</i> -Hexanol	$1.44 \times 10^5$	218.73	$6.58 \times 10^2$
<i>n</i> -Propanol	$3.61 \times 10^3$	3.72	$9.70 \times 10^2$	<i>n</i> -Heptanol	$4.31 \times 10^5$	707.95	$6.09 \times 10^2$
<i>n</i> -Butanol	$3.39 \times 10^4$	16.60	$2.04 \times 10^3$	<i>n</i> -Octanol	$7.47 \times 10^5$	1479.11	$5.05 \times 10^2$
<i>n</i> -Pentanol	$1.37 \times 10^5$	63.13	$2.17 \times 10^3$				

\* The error limits for  $K$  are estimated to be no larger than  $\pm 15\%$ .

Matsui<sup>[9]</sup>测定了直链脂肪醇与  $\beta\text{-CD}$  形成的 1:1 包络物的平衡常数  $K_1$ , 我们由  $K_1 K_2 = K$  的关系式计算了  $K_2$ . 由表 1 中数值可以看出,  $K_2$  与  $K$  值不同,  $K_2$  值对醇中碳原子数的依赖关系与图 3 一致. 这表明 1-BrN 与 A:  $\beta\text{-CD}$  的结合强度是磷光敏化效率的决定性因素.

## 2.4 $\beta\text{-CD}$ 对醇和 1-BrN 分子的包络作用

$\beta\text{-CD}$  是由 6 个葡萄糖单体组成的环状锥形分子. 其端口直径、空腔深度和体积分别为  $\sim 0.78$  nm、 $\sim 0.78$  nm 和  $\sim 0.346$  nm<sup>3</sup>, 而且其空腔内包络了 11 个水分子<sup>[11]</sup>. De La Pena 根据 NMR 光谱提出  $\beta\text{-CD}$  非极性空腔也可包络醇分子的碳氢链, 其腔口处的羟基可与醇羟基形成氢键<sup>[12]</sup>. 这样形成 A: 1-BrN:  $\beta\text{-CD}$  三元包络物后, 醇分子一方面可把空腔内的水分子排挤出去, 减少水中溶解氧对磷光的熄灭; 另一方面在  $\beta\text{-CD}$  空腔内醇分子象楔子一样限制了分子的转动, 从而减少了激发三重态的非辐射跃迁, 提高了 1-BrN 分子的磷光效率. 然而, 根据直链烷基  $C_nH_{2n+1}$  的大小<sup>[13]</sup>(表 2),  $\beta\text{-CD}$  非极性空腔最多只能包络含 6 个碳原子直链烷基(长  $\sim 0.78$  nm, 体积为  $0.189$  nm<sup>3</sup>). 如果醇的羟基相当于一个亚甲基  $CH_2$ , 那么正戊醇长度与  $\beta\text{-CD}$  空腔深度相匹配, 可完全被包络在  $\beta\text{-CD}$  空腔内. 对于甲醇至正戊醇所形成的二

Table 2 The length ( $L$ ) and volume ( $V$ ) of hydrocarbon chain in alcohols and the phosphorescence lifetimes ( $t$ ) of their corresponding complexes

$C_nH_{2n+1}$	$L$ /nm	$V$ /nm <sup>3</sup>	$t$ /ms	$C_nH_{2n+1}$	$L$ /nm	$V$ /nm <sup>3</sup>	$t$ /ms
CH <sub>3</sub>	0.150	0.027 4	No*	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	0.656	0.135 0	3.87
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —	0.277	0.054 3	No*	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	0.783	0.161 9	2.07
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	0.403	0.081 2	0.10	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —	0.909	0.188 8	1.76
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —	0.530	0.108 1	3.80	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> —	1.036	0.215 7	1.64

\* The lifetime is too short to be measured on Hitachi 4500 fluorimeter.

元包络物, 空腔内的剩余空间还可再完全包络一个 1-BrN 分子(长  $\sim 0.72$  nm, 体积  $\sim 0.132$  nm<sup>3</sup><sup>[14]</sup>). 但对  $\beta\text{-CD}$  分别与正己醇、正庚醇和正辛醇形成的二元包络物, 由于直链脂肪醇的长度大于  $\beta\text{-CD}$  的空腔深度和醇羟基与  $\beta\text{-CD}$  腔口处羟基形成氢键, 醇的烷基链就会在空腔内绕曲, 因此, 当 A:  $\beta\text{-CD}$  与 1-BrN 分子结合后, 1-BrN 分子被包络的程度随醇的烷基链增长逐渐减少, 溶液相中的溶解氧对 1-BrN 磷光的熄灭效率提高, 1-BrN 磷光强度下降. 该分

析既符合磷光强度对醇碳氢链长度的依赖关系, 又与  $K_2$  值随醇链的变化趋势相一致. 磷光寿命测量也进一步为上述推断提供了佐证(表 2).

### 参 考 文 献

- 1 Cline L. L. J., Weiberger R.. *Spectrochimica Acta*, 1983, **38B**: 1 421
- 2 Wei Y. S., Jin W. J., Zhu R. H. *et al.*. *Spectrochimica Acta, Part A*, 1996, **52(6)**: 683
- 3 Turro N. J., Bolt J. D., Kuroda Y. *et al.*. *Photochem. Photobiol.*, 1982, **35**: 69
- 4 Ponce A., Wong P. A., Way J. J. *et al.*. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**: 11 137
- 5 Hartmann V. K., Gray M. H. B., Ponce A. *et al.*. *Inorg. Chim. Acta*, 1996, **243**: 239
- 6 Donkerbroek J. J., Elzas C., Frei R. W. *et al.*. *Talanta*, 1981, **28**: 717
- 7 Scypinski S., Cline L. L. J.. *Anal. Chem.*, 1984, **56**: 322
- 8 CHEN Guo-Zhen(陈国珍), HUANG Xian-Zhi(黄贤智), XU Jin-Gou(许金钩) *et al.*. *Practical Fluorescence, Theory, Methods and Techniques*, 2nd Ed. (荧光分析法, 第二版), Beijing: Science Press, 1990: 119
- 9 Matsui Y., Mochida K.. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1979, **52**: 2 803
- 10 Hamai S.. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, **64**: 431
- 11 Szejtli J.. *Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes*, Budapest: Akademiai Kiado, 1982, **34**: 95
- 12 De La Pena A. M., Ndou T. T., Zung J. B. *et al.*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**: 1 572
- 13 Tanford C.. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes.*, New York: Wiley, 1980: 51
- 14 ZHANG Qian-Er(张乾二), WEI De-Gang(韦德纲), SHEN Wen-Jian(沈文建) *et al.*. *Molecular Structure and Physical Properties(分子的结构及物理性质)*, Beijing: Science Press, 1960: 93

## Room-temperature Phosphorescence of 1-Bromonaphthalene Induced by Straight-line Alcohols in the Presence of $\beta$ -Cyclodextrin

DU Xin-Zhen\*, ZHANG Yong†, 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, Research Center of Environmental Science†, Xiamen University, Xiamen, 361005)

**Abstract** Room-temperature phosphorescence of 1-bromonaphthalene (1-BrN) induced by aliphatic alcohols(A) was investigated in aqueous aerated  $\beta$ -cyclodextrin( $\beta$ -CD) solution. It follows that 1-BrN phosphorescence intensity initially increases with the increasing number of the carbon atoms in an alcohol. *n*-Pentanol exhibits the most pronounced phosphorescence enhancement, and subsequently the phosphorescence intensity gradually decreases from *n*-hexanol to *n*-octanol. The stoichiometry and the equilibrium constants of a ternary complex were determined. It has been found that the binding of 1-BrN to A :  $\beta$ -CD complex is a predominant factor of phosphorescence enhancement. The effect of alcohols on RTP was explained on the basis of the molecular size.

**Keywords** 1-Bromonaphthalene,  $\beta$ -Cyclodextrin, Aliphatic alcohols, Inclusion complex, Room-temperature phosphorescence

(Ed. : H, G)