

# 单-6-氧-(对硝基苯甲酰基)- $\beta$ -环糊精与 萘衍生物包合作用的荧光光谱研究\*

王永辉<sup>a</sup>, 朱满洲<sup>a</sup>, 叶建平<sup>b</sup>, 郭庆祥<sup>a\*\*</sup>

( a. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026; b. 中国科学院化学研究所, 北京 100080 )

**摘要:** 合成了一种新的环糊精衍生物单-6-氧-(对硝基苯甲酰基)- $\beta$ -环糊精(NBCD). 该化合物与 1-萘甲酸(NA)在 KCl/HCl 缓冲水溶液(pH = 1.5, 0.1 mol/dm<sup>3</sup>)中形成 1:1 包合物, 15°C 时的包含常数由稳态荧光测定, 结果表明, NBCD 可以和 1-萘甲酸形成稳定的包合物, 与  $\beta$ -环糊精相比, 稳定常数增加 9 倍左右. 同时, 时间分辨荧光得到了 NBCD 与其它给电子的萘的衍生物的包含常数. 结果表明, 在  $\beta$ -环糊精的 6 位引进对硝基苯甲酰基能够显著增强其包含能力, 使 NBCD 能够与萘的衍生物形成稳定的主-客体包合物.

**关键词:** 包含能力; 环糊精; 萘衍生物; 荧光光谱

中图分类号: O662 文献标识码: A

## Study on the Binding Ability of Mono-6-*p*-Nitrobenzoyl- $\beta$ -Cyclodextrin with Naphthalene Derivatives in Aqueous Solution\*

Wang Yonghui<sup>a</sup>, Zhu Manzhou<sup>a</sup>, Ye Jianping<sup>b</sup>, Guo Qingxiang<sup>a\*\*</sup>

( a. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026;

b. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080 )

**Abstract** To enhance the binding ability of  $\beta$ -cyclodextrin with naphthalene derivatives, a hydrophobic group to the rim of  $\beta$ -cyclodextrin was added and the new  $\beta$ -cyclodextrin compound—mono-6-*p*-nitrobenzoyl- $\beta$ -cyclodextrin was synthesized. Its binding ability for 1:1 inclusion complexation with 1-naphthoic acid was evaluated in the KCl/HCl buffer solution (pH = 1.5, 0.1 mol/dm<sup>3</sup>) at 15°C by the spectrofluorimetric titration. The results obtained indicated that mono-6-*p*-nitrobenzoyl- $\beta$ -cyclodextrin could strongly include 1-naphthoic acid in aqueous solution; the modification dramatically enhanced the original binding ability of native  $\beta$ -cyclodextrin by a factor 9. The binding constants of mono-6-*p*-nitrobenzoyl- $\beta$ -cyclodextrin and other naphthalenes such as 1-methoxynaphthalene, 2-methoxynaphthalene, 1-N,N-dimethylaminonaphthalene and 1-N,N-dimethylaminonaphthalene were obtained from the time-resolved fluorescence. The high binding ability of naphthalenes with NBCD make it is possible to assemble stable host-guest complexes.

**Keywords** Binding ability,  $\beta$ -cyclodextrin, Naphthalene derivatives, Fluorescence spectroscopy

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29972038).

\*\* Corresponding author, E-mail: qxguo@ustc.edu.cn Received 16 January 2003; in final form 2 April 2003.

## 1 引言

环糊精(Cyclodextrin,简称 CD)是直链淀粉在酶催化作用下生成的一系列环状低聚糖的总称<sup>[1]</sup>,通常含有 6~12 个 D-吡喃葡萄糖单元,其中研究的较多且具有重要实际意义的是含有 6、7、8 个葡萄糖单元的分子,分别称为  $\alpha$ -、 $\beta$ -和  $\gamma$ -CD.由于环糊精具有疏水的腔,在水溶液中作为主体分子与合适的有机化合物形成包合物<sup>[2-4]</sup>.因此,环糊精常常被用来作为酶模型和分子受体<sup>[5,6]</sup>;与环糊精母体相比,其衍生物具有更多更好的特性,譬如在模拟光合作用过程中电子转移反应的研究,可使用修饰的环糊精作为电子受体或给体<sup>[7-9]</sup>.为了模拟生物体系内的电子转移反应,我们设计并合成了单-6-氧(对硝基苯甲酰基)- $\beta$ -环糊精(NBCD)(图 1),并且使用这种化合物作为电子受体接受萘的衍生物转移来的电子.因此,NBCD 与萘的衍生物的包含能力是决定电子转移效率的重要因素,但是,由于 NBCD 的水溶性比  $\beta$ -环糊精小,难以用紫外光谱法测定其包含常数.因此,我们用稳态荧光法测定了非电子给体的 1-萘甲酸(NA)与 NBCD 的包含常数,同时,用时间分辨荧光光谱测定了具有电子给体特性的萘衍生物与 NBCD 的包含常数.

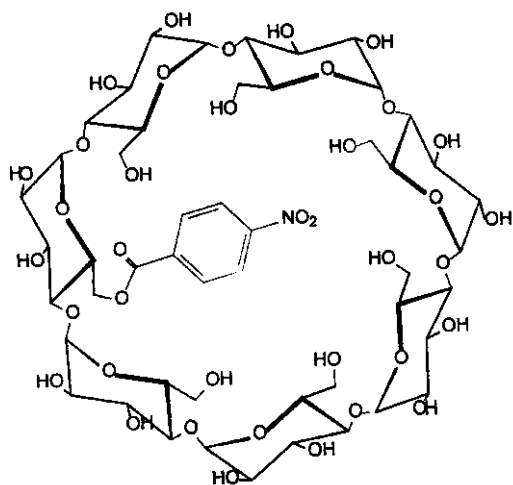


图 1 单-6-氧(对硝基苯甲酰基)- $\beta$ -环糊精的结构

Fig. 1 The Structure of Mono-6-p-Nitrobenzoyl- $\beta$ -cyclodextrin

## 2 实验

### 2.1 试剂

$\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD),使用前用蒸馏水重结晶三次,100℃真空干燥 48 h,1-甲氧基萘(1)、2-甲氧基

萘(2)、1-N,N-二甲基萘胺(3)、2-N,N-二甲基萘胺(4)以及对硝基苯甲酰氯购自东京化成,直接使用.1-萘甲酸(NA)使用前经减压升华纯化,单-6-氧(对硝基苯甲酰基)- $\beta$ -环糊精(NBCD)由  $\beta$ -环糊精和对硝基苯甲酰氯在干燥的吡啶中 0℃反应 70 h 而制得.结构经 <sup>1</sup>H NMR、元素分析和质谱鉴定.荧光光谱实验中所用溶剂为由去离子水配制的 pH = 1.5 的 KCl-HCl 缓冲溶液(0.1 mol/L).

### 2.2 仪器

稳态荧光光谱在 Hitachi MP850 荧光光谱仪上测定,所用样品池为标准的石英池(光路长度为 10 mm),测定温度为 15℃.固定客体 NA 的浓度为 2.50  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ,改变主体 NBCD 和  $\beta$ -CD 的浓度,激发波长在 330 nm 时,测定发射波长为 390 nm 处的荧光强度变化,计算其包含常数.时间分辨荧光光谱在 Horiba NBES-1100 型单光子计数器上测定,样品池与测定温度同上,客体浓度为 2.00  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ,NBCD 为 0.24~0.56  $\text{mmol}/\text{dm}^3$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 1-萘甲酸与 NBCD 的包含

从热力学上判断,NA 与 NBCD 之间不能发生电子转移反应,根据 Rehm-Weller 方程<sup>[10]</sup>:

$$\Delta G_{ET} = \Delta G_{D^+ \cdot / D} - \Delta G_{A/A^- \cdot} - E_{00} \quad (1)$$

如果  $\Delta G_{ET} < 0$ ,NA 与 NBCD 之间将发生转移电子反应.这里  $\Delta G_{D^+ \cdot / D}$  和  $\Delta G_{A/A^- \cdot}$  为电子给体和电子受体的氧化还原电势,分别为 2.60 eV<sup>[11]</sup>和 -1.30 eV<sup>[12]</sup>;  $E_{00} = h\nu = 12398.1/\lambda_{em}$ <sup>[13]</sup>( $\lambda_{em}$  为荧光发射波长)为 NA 的激发态能量.我们发现  $\Delta G_{ET} = 0.14 \text{ eV} > 0$ ,因此,在 NA-NBCD 体系内不存在使荧光淬灭的电子转移反应,而只存在使得荧光增强的包合作用.事实上,NA 在 390 nm 处的荧光强度随着 NBCD 的浓度的增加而增强(图 2),这可以归结为荧光分子由极性较大的溶剂环境进入了极性较小的环糊精腔内,从而引起荧光强度的增强<sup>[14]</sup>.

对于在水溶液中 1:1 的包合物,如果主体浓度远远大于客体浓度,我们可以得到如下的 Hildebrand-Benesi 方程<sup>[15,16]</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta F_i} &= \frac{1}{F_i - F_0} \\ &= \frac{1}{K_0 \alpha [G]} \frac{1}{[H]_i} + \frac{1}{\alpha [G]} \end{aligned} \quad (2)$$

式中,  $F_0$  和  $F_i$  分别为无主体分子和加入主体分子

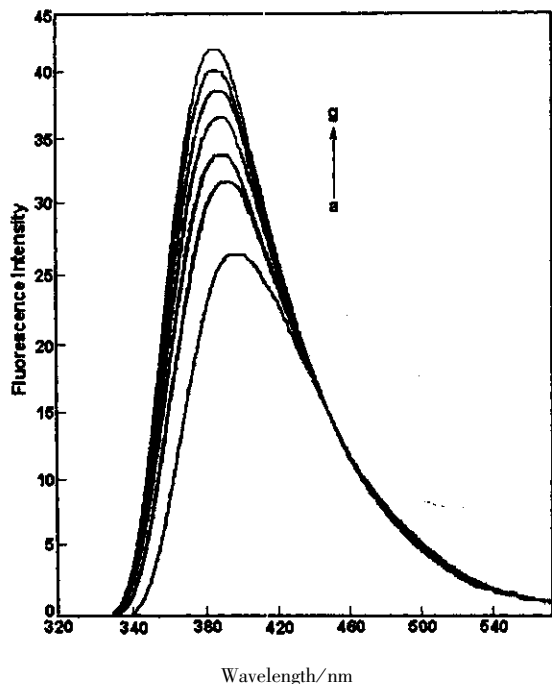


图 2 15℃时, 1-萘甲酸(2.50  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ )在 KCl/HCl 缓冲溶液中(pH=1.5)与 NBCD 作用的荧光光谱  
激发波长 330 nm; 从 a 到 g NBCD 的浓度依次为:

0, 16.0, 32.0, 40.0, 48.0, 56.0, 64.0  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ .

Fig. 2 The fluorescence spectra of NA (2.50  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) in the absence and presence of NBCD at 15℃ in KCl/HCl buffer solution (pH 1.5)

The excitation wavelength was 330 nm.

The NBCD concentration: 0, 16.0, 32.0, 40.0, 48.0, 56.0, and 64.0  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  (from a to g).

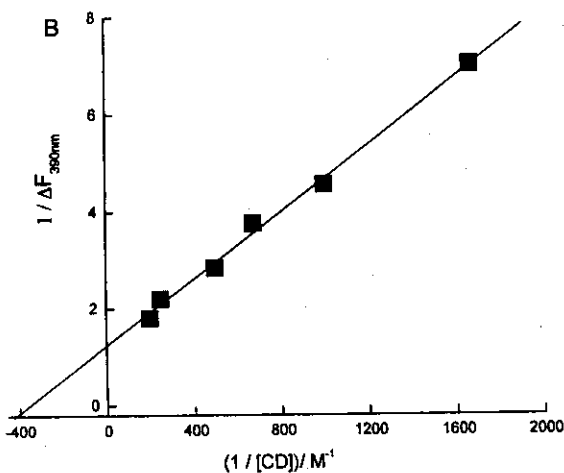
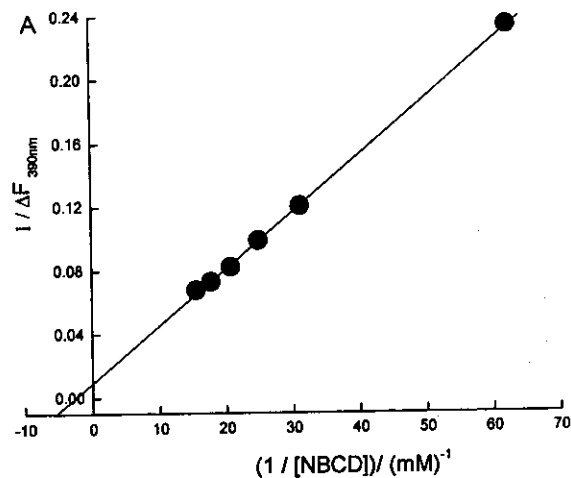


图 3 由双倒数方程分别得到萘甲酸与 NBCD (A),  $\beta$ -CD (B) 的结合常数  $K_b$

Fig. 3  $K_b$  value was calculated by double reciprocal plot of  $\Delta F_{390\text{nm}}$  vs. concentration of NBCD (A) and  $\beta$ -CD (B).

后的荧光强度;  $[H]$  和  $[G]$  分别是主体与客体分子的

浓度;  $K_b$  为包合常数. 如果用  $\frac{1}{\Delta F_i}$  对  $\frac{1}{[NBCD]}$

作图, 可以得到一条直线(图 3A). 由图 3A 可见, 用 Hildebrand-Benesi 方程处理, 结果是一条线性非常好的直线. 这说明在 NA-NBCD 体系中形成了 1:1

的包合物. 用截距除以斜率得到包合常数  $K_b = 2.95 \times 10^3 \text{ dm}^3/\text{mol}$ . 在同样的条件下, NA- $\beta$ -CD 体系的包合常数仅有  $347 \text{ dm}^3/\text{mol}$  (图 3B,  $[\beta\text{-CD}]$ : 0, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0 和 5.0 mmol/L). 由此可见, 在环糊精的 6 位引进一个疏水性的基团极大地增强了其与萘的衍生物的包合能力.

### 3.2 NBCD 与其它给电子的萘的衍生物的包合

根据 Rehm-Weller 方程, 客体 1~4 与 NBCD 体系的  $\Delta G_{ET} < 0$  (表 1), 因此, 在水溶液中, 1~4 可以转移电子给 NBCD, 时间分辨荧光光谱证实了这一

点. 未加 NBCD 时, 测定了 1~4 的自然寿命, 其衰减曲线可以很好地拟合成一个具有长寿命的单指数衰减:

$$F(t) = A_0 \exp(-t/\tau_0)$$

然而, 在化合物 1、2、3 和 4 中分别加入 NBCD 后, 衰减曲线就可以很好地拟合成有长短两个寿命的

表 1 由 Rehm-Weller 方程计算的自由能变化  
Table 1  $\Delta G_{ET}$  Calculated from Rehm-Weller Equation

Guest	$\lambda_{em}/\text{nm}$	$E_{00}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{eV}$	$\Delta G_{D+\cdot/D}/\text{eV}$	$\Delta G_{ET}/\text{eV}$
1	356	3.48	1.36	-0.82
2	355	3.49	1.42	-0.77
3	445	2.79	0.75	-0.74
4	430	2.88	0.67	-0.91

双指数衰减并且符合如下的方程：

$$F(t) = A_L \exp(-t/\tau_L) + A_S \exp(-t/\tau_S)$$

其中，较长的寿命随着 NBCD 的浓度的加大而减小，较短的寿命在仪器误差范围内不随 NBCD 的浓度而变化。同时，长寿命指前因子  $A_L$  随着 NBCD 的浓度的增加而减小，短寿命指前因子  $A_S$  随着 NBCD 的浓度的增加而变大(表 2)。显而易见，长寿命的部分应该是自由的客体与 NBCD 之间作用引起的，而短寿命的部分则是来自于被包含的客体与 NBCD 在超分子体系内的作用，指前因子则反映了相应的作用在超分子体系内所占有的比例<sup>[17]</sup>。因此，这种超分子体系中客体分子(G)与 NBCD 的  $K_b$  可由如下的方法得到：

$$G + \text{NBCD} \xrightleftharpoons{K_b} G \cdot \text{NBCD}$$

$$K_b = \frac{[G \cdot \text{NBCD}]}{[G][\text{NBCD}]}$$

$$= \frac{[G \cdot \text{NBCD}]}{[G][\text{NBCD}]_0 - [G \cdot \text{NBCD}]}$$

由于 NBCD 的浓度远远大于客体分子的浓度，因此，可以将上式化简为

$$K_b = \frac{[G \cdot \text{NBCD}]}{[G][\text{NBCD}]_0}$$

在包含的和自由的客体的摩尔吸光系数相同时<sup>[17]</sup>

$$K_b = \frac{A_S}{A_L[\text{NBCD}]_0}$$

因此，如果上述体系符合该假定，则用  $A_L$  对  $A_S[\text{NBCD}]$  作图应该得到一条直线，并且其斜率为

$1/K_b$ ，事实上，我们确实能够得到线性很好的直线(图 4)。用时间分辨荧光光谱测定的  $K_b$  值列于表 2。由表 2 可以看出， $K_b$  均大于  $10^3$  L/mol，而萘的衍生物与 β-CD 的  $K_b$  一般都远远小于  $10^3$  L/mol<sup>[18]</sup>。

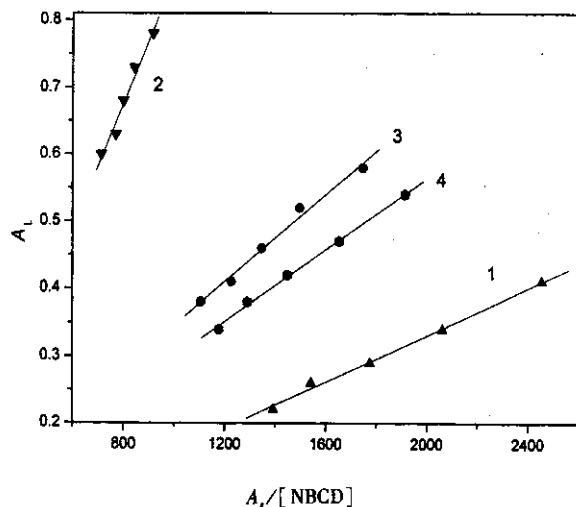


图 4 化合物 1, 2, 3 和 4 的  $A_L$  对  $A_S[\text{NBCD}]$  图，斜率为  $1/K_b$

Fig. 4 Plots of  $A_L$  vs  $A_S[\text{NBCD}]$  for 1, 2, 3 and 4, the slope of the plot is  $1/K_b$

从稳态荧光光谱和时间分辨荧光光谱的研究，可以得到相同的结论：由于 β-CD 被疏水基团(对硝基苯甲酰基)修饰，NBCD 对萘的衍生物具有更强的包含能力，这种强的包含能力使得 NBCD 与萘衍生物形成了稳定的主-客体包合物。

表 2 化合物 1、2、3 和 4 在 NBCD 存在下的时间分辨荧光参数和  $K_b$ ( $\text{dm}^3/\text{mol}$ )<sup>\*</sup>

Table 2 Time-resolved fluorescence parameters for the electron donors in the presence of NBCD and the binding constants  $K_b$ ( $\text{dm}^3/\text{mol}$ )<sup>\*</sup>

Guest	[NBCD] / (mmol/L)	$A_L$	$A_S$	$\frac{A_S}{[NBCD]}$	$K_b$ / (L/mol)	Guest	[NBCD] / (mmol/L)	$A_L$	$A_S$	$\frac{A_S}{[NBCD]}$	$K_b$ / (L/mol)	
1	0.24	0.41	0.59	2458	5789	3	0.24	0.58	0.42	1750	3021	
	0.32	0.34	0.66	2063				0.32	0.52	0.48	1500	
	0.40	0.29	0.71	1775				0.40	0.46	0.54	1350	
	0.48	0.26	0.74	1542				0.48	0.41	0.59	1229	
	0.56	0.22	0.78	1393				0.56	0.38	0.62	1107	
2	0.24	0.78	0.22	917	1163	4	0.24	0.54	0.46	1917	3376	
	0.32	0.73	0.27	844				0.32	0.47	0.53	1656	
	0.40	0.68	0.32	800				0.40	0.42	0.58	1450	
	0.48	0.63	0.37	771				0.48	0.38	0.62	1292	
	0.56	0.60	0.40	714				0.56	0.34	0.66	1179	

\*  $A_L$  and  $A_S$  are the fractional amplitudes for the long-lived component and that for the short-lived one respectively.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Szejtli J. Cyclodextrin Technology Kluwer , Dordrecht , 1988.
- [ 2 ] Easton C J , Lincoln S F. *Chem. Soc. Rev.* , 1996 , **25** : 163
- [ 3 ] Snopek J , Smolková-Keulemansová E , Caserhati T , *et al.* Eds. Szejtli J , Osa T. *Comprehensive Supramolecular Chemistry Oxford* : Pergamon , 1996 , **3** : 515
- [ 4 ] Connors K A. *Chem. Rev.* , 1997 , **97** : 1325
- [ 5 ] French R R , Holzer P , Leuenberger M G , Woggon W D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 2000 , **39** : 1267
- [ 6 ] Redman K , May B L , Kean S D , Clements P , Easton C J , Lincoln S F. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* , 1999 , **2** : 1711
- [ 7 ] Stine K J , Andrauskas D M , Khan A R , Forgo P D , Souza V T. *J. Electroanal. Chem.* , 1999 , **465** : 209
- [ 8 ] Nakamura A , Imai T , Oda Y , Okutsu S , Ueno A , Toda F. *J. Electroanal. Chem.* , 1997 , **438** : 159
- [ 9 ] Ito T , Ujiie T , Naka M , Nakamura H. *Chem. Phys. Lett.* , 2001 , **340** : 308
- [ 10 ] Rehm D , Weller A. *Isr. J. Chem.* , 1970 , **8** : 259
- [ 11 ] Murov S L , Carmichael L , Hug F L. *Handbook of Photochemistry* , Marcel Dekker Inc. : New York , 1993.
- [ 12 ] Santis G D , Fabbrizzi L , Licchelli M , Poggi A , Taglietti A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 1996 , **35** : 202
- [ 13 ] Berlman I B. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules* Academic : New York , 1971.
- [ 14 ] Yorozu T , Hoshino M , Imamura M. *J. Phys. Chem.* , 1982 , **86** : 4422
- [ 15 ] Hamai S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* , 1982 , **55** : 2721
- [ 16 ] Sanchez F G , Lopez M H , Gomez J. *C. M. Analyst* , 1987 , **112** : 1037
- [ 17 ] Nakajima A. *Spectrochim. Acta* , 1993 , **39A** : 913
- [ 18 ] Rekharsky M V , Inoue Y. *Chem. Rev.* , 1998 , **98** : 1875