

荧光光谱法考察七、八元瓜环与甲基吡啶的相互作用

侯华丽, 薛赛凤*, 牟兰, 陶朱

贵州省大环化学及超分子化学重点实验室, 贵州大学应用化学研究所, 贵州 贵阳 550025

摘要 利用荧光光谱法考察了七、八元瓜环(Cucurbit[$n=7, 8$]urils, Q[7], Q[8])与客体2-甲基吡啶(2-methylindol, Me)和3-甲基吡啶(3-methylindol, Sk)的相互作用;同时研究了体系pH以及温度对Q[7]和Q[8]与客体相互作用的影响;并计算了相应的稳定常数及热力学参数等。实验结果表明:除Q[8]与Sk作用比为1:2外,其余主客体的作用比均为1:1;在pH值为1~11,温度为298~313K的范围内上述体系的作用比不变;在pH 1和室温条件下,作用体系的稳定常数较大;通过热力学参数的测定可知上述主客体的相互作用均是自发进行。

关键词 瓜环;甲基吡啶;荧光光谱法;稳定常数;热力学稳定性

中图分类号:O657.3 文献标识码:A DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2011)06-1585-06

引言

瓜环^[1-3]是一类由 n 个甘脲单元和 $2n$ 个亚甲基桥联起来的大环化合物,具有刚性疏水性穴腔及亲水性端口的特殊结构,与客体作用后有可能改变客体物质的理化性质,使得瓜环成为超分子化学中一类重要主体化合物,在分子识别、医药、环保等领域都显示出潜在的重要价值,因而受到广泛关注^[4-6]。通过测试有关瓜环与客体相互作用的稳定常数和热力学参数,可考察作用体系的热力学稳定性,以及研究分子识别过程和机理等^[7]。

1986年,世界卫生组织设在法国里昂的国际癌症研究机构(IARC)对烟气中的化学致癌成分及含量作了重要报导^[8]。因此有针对性地降低卷烟烟气有害物质对烟民的危害成了烟草科技工作的当务之急^[9-11]。以单支纸烟计,其中含氮化合物占58%,吡啶类化合物就是其中之一。2-甲基吡啶(Me)常用作染料中间体,香料工业的定香剂;3-甲基吡啶(Sk),俗称粪臭素,它对人、动物及环境均有一定的危害作用,高浓度时可引起急性中毒,并引起幼畜中毒死亡。粪臭素甚至还会给人体带来多种不良反应,如发育障碍、过敏、致癌、身体机能衰退等^[12]。本文选择了这两种甲基吡啶类客体作为研究对象,利用荧光光谱法考察了Q[7]和Q[8]与这些客体的相互作用、作用比及稳定常数;同时还研究了体系pH和温度对主客体相互作用的影响等,以期对相关理论研究及应

用途提供有用信息。

1 实验部分

1.1 实验仪器及主要试剂

Varian 荧光光度计, Sartorius BS110S 电子天平, pH S-3C 型 pH 计。Q[7]和Q[8]为本项目组自制,2-甲基吡啶(Me)和3-甲基吡啶(Sk)购自阿拉丁试剂公司,为分析纯(结构如图1所示)。

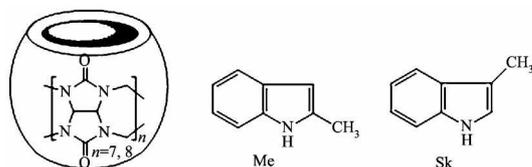


Fig 1 Structures of cucurbit[n]urils and the guest

1.2 荧光光谱的测定

客体($g = \text{Me}, \text{Sk}$)配制成 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液, Q[7]和Q[8]配制成 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液。采用摩尔比法即固定客体的浓度,改变瓜环的浓度配制一系列不同物质的量之比的主客体溶液。等摩尔连续变化法(即Job法)溶液配制成 $N_g / N_{Q[n]+g} = 0.10, 0.20, 0.30, \dots, 1.00$ 的系列溶液,在室温下测定其荧光光谱。

1.3 体系pH值对主客体作用的影响

收稿日期:2010-09-26, 修订日期:2010-12-22

基金项目:国家自然科学基金项目(20767001)和教育部“春晖计划”项目资助

作者简介:侯华丽,女,1984年生,贵州大学化学与化工学院硕士研究生 e-mail:houhuali2009@163.com

* 通讯联系人 e-mail:sfxue@gzu.edu.cn

固定客体的浓度为 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 配制一系列不同 pH 值的客体待测液, 用上述同样方法测定当 Q[7] 与客体 ($g = \text{Me}, \text{Sk}$) 的物质的量之比分别为 1:1 和 1:2, 以及 Q[8] 与客体 ($g = \text{Me}, \text{Sk}$) 的物质的量之比分别为 1:1 和 1:2 时系列不同 pH 值的主客体待测液测定其荧光光谱。采用摩尔比法并用 HCl 或 NaOH 调节体系 pH 为 1, 3, 5, 7, 9, 11 时, 测定溶液的荧光光谱及相应的稳定常数。

1.4 温度对稳定常数的影响及热力学常数的测定

采用摩尔比法配制一系列不同物质的量之比的主客体溶液分别在 298, 303, 308 和 313 K 时, 测定其溶液的荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 Q[7] 和 Q[8] 与客体 ($g = \text{Me}, \text{Sk}$) 相互作用的荧光光谱分析

图 2 给出了 Q[7] 与 Me 和 Sk 的荧光光谱以及最大发射波长处的荧光强度与主客体作用体系物质的量之比的关系曲线。Me 和 Sk 的荧光光谱的最大发射波长分别为 $\lambda_m = 360$

和 370 nm, 瓜环在上述波长范围内不发射荧光。

随着 Q[7] 量的增加, Q[7]-g 体系的荧光发射峰强度逐渐降低。当主客体作用达到平衡时, 体系的荧光强度不再随瓜环加入量的增加而改变。从图 2(c) 和 (d) 可以看出 Q[7] 与 Me 和 Sk 的作用比均是 1:1。Job 法也得到相同的实验结果。荧光强度下降的原因可能是 Q[7] 与 Me 和 Sk 作用生成的主客体作用实体的基态分子与荧光客体的基态分子竞争吸收激发光产生内滤效应, 以及溶剂效应导致了荧光强度的下降。

如图 3 所示 Q[8] 与 Me 和 Sk 体系随着 Q[8] 量的增大其最大荧光发射峰发生了蓝移且发射峰强度降低, 这可能是因为瓜环与客体作用实体的形成, 使得客体吡啶分子芳环上的给电子取代基 ($-\text{NH}_2$) 上的非键孤对电子之间存在着的激发态电荷转移作用而扩大的共轭体系受到了瓜环的抑制作用, 致使其荧光光谱移向了短波方向。同样可得 Q[8] 与 Me 和 Sk 的作用比分别是 1:1 和 1:2。由于主客体作用体系内高效光诱导电子转移反应的存在, 实现了通过主客体相互作用将分子信息转变为光信号, 从而可以观察到主客体的相互作用。

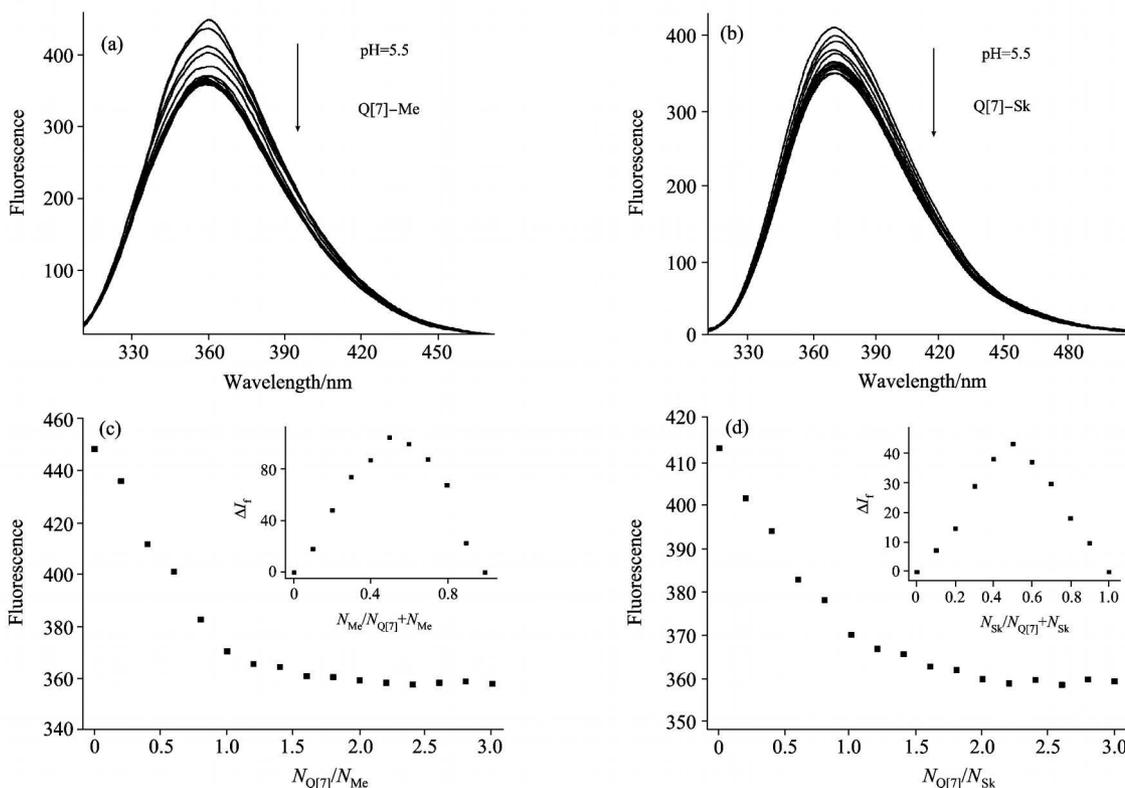


Fig 2 Fluorescence spectra of (a) Me and (b) Sk in the presence of Q[7] with increasing ratio of Q[7] to guest, and corresponding $I_f \sim N_{Q7}/N_g$ curves (c), (d) and $\Delta I_f \sim N_g/(N_g + N_{Q7})$ curves (inserts)

2.2 体系 pH 的影响及相互作用的 pKa pH 曲线

图 4 展示了 Q[7] 和 Q[8] 与 Me 和 Sk 在客体荧光最大发射波长处, 客体及主客体作用体系荧光强度随体系 pH 的变化曲线。根据文献[13, 14] 方法, 用摩尔比法测得在 pH 1~11 范围内主客体的作用比均不随 pH 的变化而改变, 其稳

定常数 K 列于表 1, 相应的 pKa pH 曲线(如图 5 所示)。

可见, 当体系 pH 3~9 范围内, pH 值对 Q[7] 与 Me, Sk 以及 Q[8] 与 Sk 的稳定常数的影响较小, 且在 pH < 3 时稳定常数较大, 而在强碱性范围内稳定常数则较小, 这与图 4 的结果是一致的。在水溶液中瓜环与客体分子作用形成主

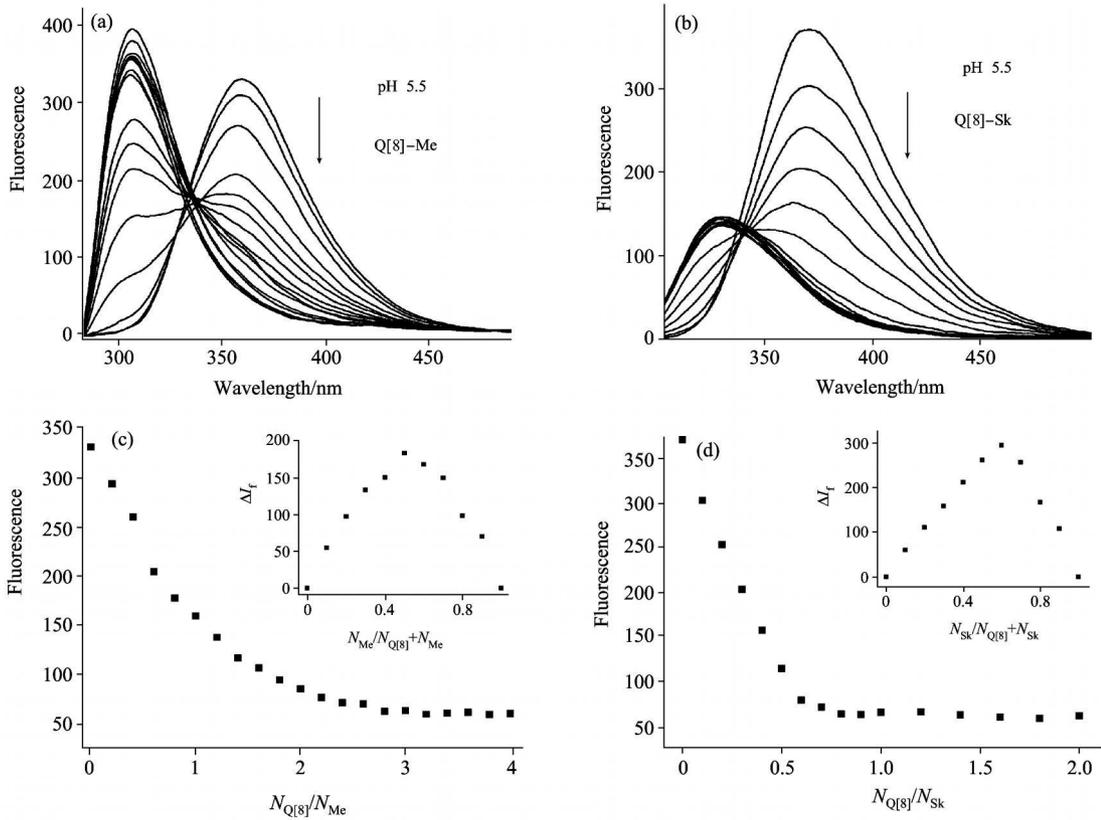


Fig 3 Fluorescence spectra of (a) Me and (b) Sk in the presence of Q[8] with increasing ratio of Q[8] to guest, and corresponding $I_T \sim N_{Q[8]}/N_g$ curves (c), (d) and $\Delta I_T \sim N_g/N_g + N_{Q[8]}$ curves (inserts)

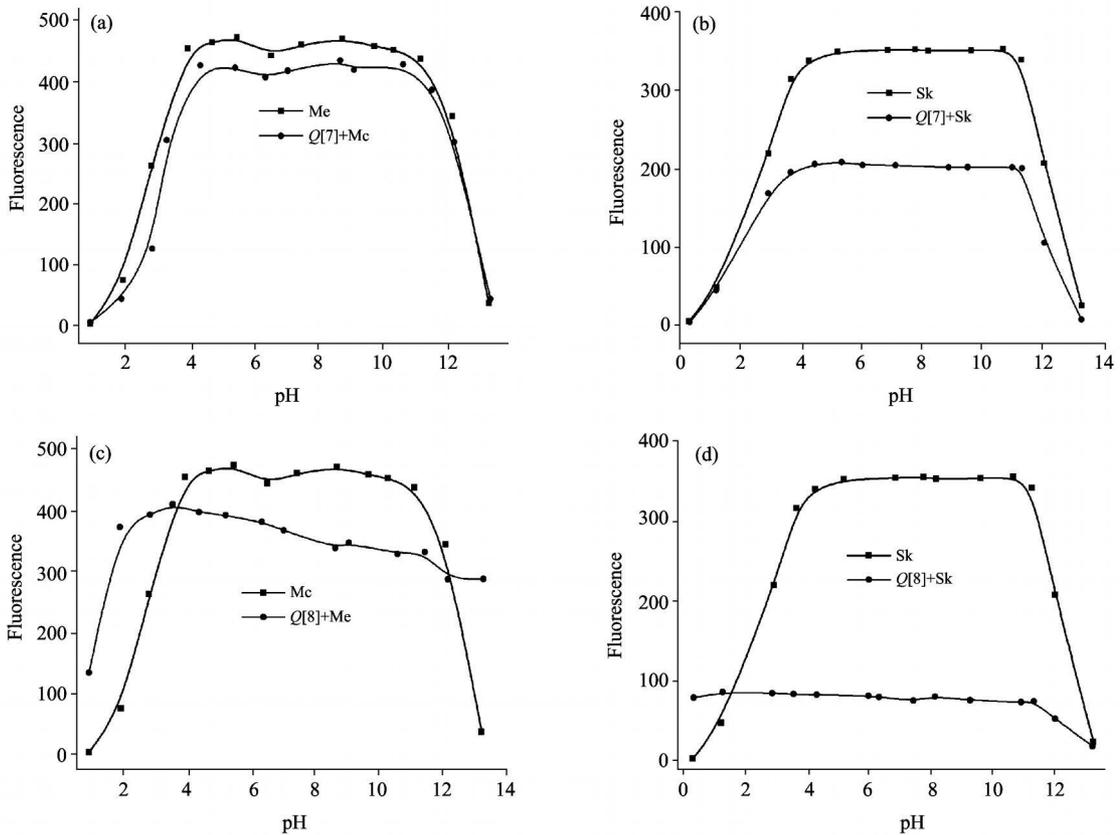


Fig 4 I_T pH curves of the four host guest systems

Table 1 The related stability constants for the four host guest systems at different pH

pH	1	3	5	7	9	11
Q[7]-Me (1: 1)	2.77×10^7	6.84×10^6	6.32×10^6	5.97×10^6	4.54×10^6	8.17×10^5
Q[7]-Sk (1: 1)	未观察到	2.10×10^6	2.25×10^6	2.12×10^6	2.33×10^6	7.60×10^5
Q[8]-Me (1: 1)	5.45×10^8	1.14×10^6	4.76×10^5	1.61×10^5	3.33×10^4	8.67×10^3
Q[8]-Sk (1: 2)	1.8×10^{11}	8.65×10^9	8.31×10^9	8.26×10^9	9.35×10^9	1.17×10^8

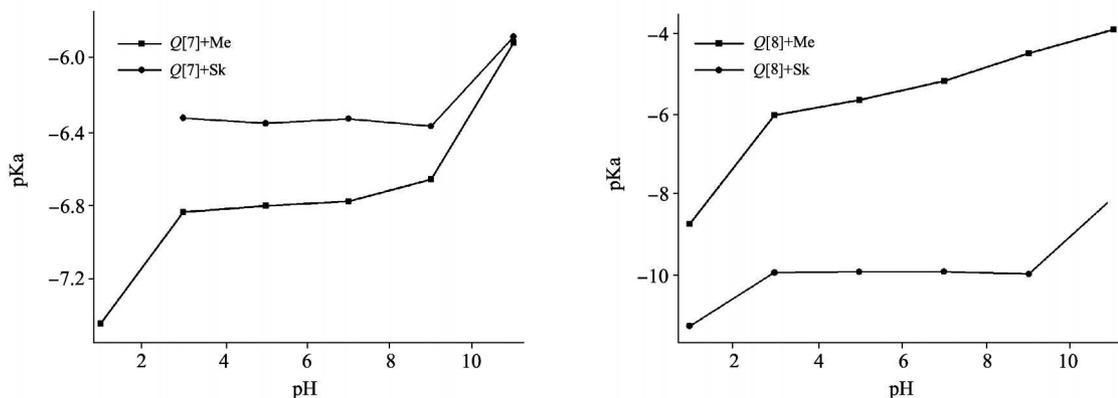


Fig 5 pKa pH curves of the four host guest systems

客体作用实体, 由于在低 pH 值条件下, 甲基咪唑分子中胺基上的氮原子发生质子化, 且随 pH 值降低质子化现象逐渐增强。同时由于瓜环结构中含有极性羰基的端口可以和带质子的有机分子配位, 加上疏水作用, 从而使得在 $\text{pH} < 3$ 时体系的稳定常数较大; 反之, pH 值的增大, 因客体质子化现象

的减弱而导致主客体作用稳定常数减小。

2.3 温度对稳定常数的影响及热力学常数的测定

利用摩尔比法分别在 298, 303, 308 和 313K 温度下测定 Q[7], Q[8] 与 Me, Sk 体系的荧光发射强度随温度的变化曲线(见图 6), 同样可得到体系的稳定常数 K 并列于表 2。

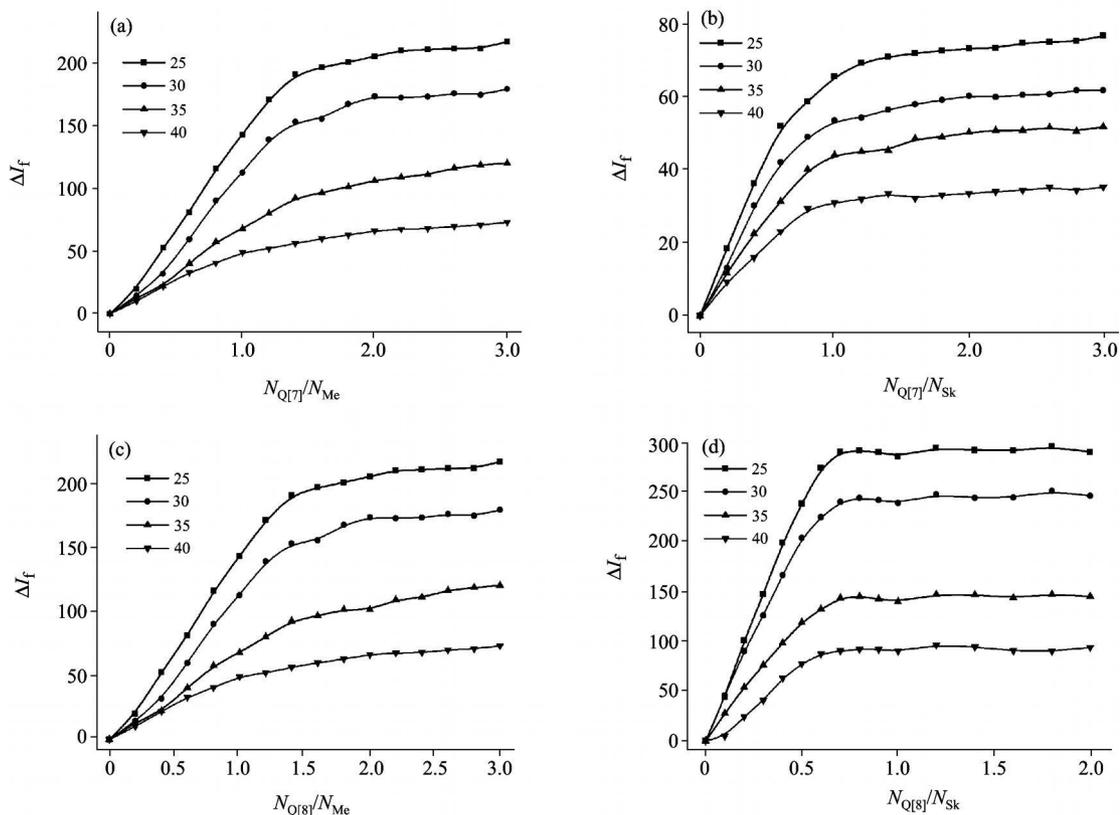
Fig 6 $\Delta I_f \sim N_{Q[m]}/N_g$ curve of the four host guest systems at different temperature

Table 2 The related stability constants for the four host guest systems at different temperature

体系	298 K	303 K	308 K	313 K
Q[7]-Me (1: 1) 稳定常数	1.09×10^6	7.48×10^5	3.44×10^5	1.80×10^5
Q[7]-Sk (1: 1) 稳定常数	3.10×10^6	2.64×10^6	1.63×10^6	1.23×10^6
Q[8]-Me (1: 1) 稳定常数	1.57×10^5	1.04×10^5	5.57×10^4	4.14×10^4
Q[8]-Sk (1: 2) 稳定常数	14.17×10^{11}	2.69×10^{11}	1.66×10^{11}	1.29×10^{11}

Table 3 The ΔH and ΔS of the four host-guest systems

体系	线性方程	相关系数 R	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
Q[7]-Me (1: 1)	$y = -24.599 + 1.150x$	0.990	-11.388	-24.353
Q[7]-Sk (1: 1)	$y = -5.320 + 6.057x$	0.983	-5.951	-5.227
Q[8]-Me (1: 1)	$y = -16.756 + 8.561x$	0.995	-8.518	-16.672
Q[8]-Sk (1: 2)	$y = 7.7137 + 5.6644x$	0.992	-5.620	7.654

结果表明,上述主客体的作用比在测试的温度条件下也不随体系温度的改变而改变,而且随着体系温度的升高,主客体作用的稳定常数逐渐减小。

根据 Van't Hoff 方程,可求出上述主客体反应的熵变和焓变列于表3。利用公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$,可测得上述温度下体系的自由能 ΔG 都小于零。说明 Q[7], Q[8] 与 Me, Sk 的相互作用能自发进行。而且 Q[7], Q[8] 与 Me, Sk 相互作用过程的焓变均为负值,表明作用过程是放热的,这也

是体系温度升高,主客体作用稳定常数减小的原因所在。Q[7] 与 Me, Sk 及 Q[8] 与 Me 相互作用过程负的熵变,表明客体可能部分进入了瓜环的空腔,其自由度受到限制所致。而 Q[8] 与 Sk 相互作用过程熵变大于零,则有可能是由于瓜环释放位于空腔内水分子和成环排布的羟基去溶剂化综合效应的结果^[19]。有关上述主客体相互作用的作用模式还有待进一步研究。

References

- [1] Day A I, Arnold A P. Method for Synthesis Cucurbiturils. WO 0068232, 2000, 8.
- [2] Kim J, Jung I S, Kim S Y, et al. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 540.
- [3] Day A I, Blanck R J, Arnold A P. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41: 275.
- [4] Freeman W A, Mock W L, Shih N-Y. J. Am. Chem. Soc., 1981, 20: 7367.
- [5] Blanch R J, Sleeman A J, White T J, et al. Nano Lett., 2002, 2: 147.
- [6] Marquez C, Nau W M. Angew. Chem., Int. Ed., 2001, 40: 4387.
- [7] Rekharsky M V, Inoue Y. Chem. Rev., 1998, 98: 1875.
- [8] LU Chur hui(卢纯惠). Journal of Environment and Health(环境与健康杂志), 1987, 4: 18.
- [9] YAO Er min, ZHANG Jur song, DAI Jiar guo, et al(姚二民, 张峻松, 戴建国, 等). Chinese Agricultural Science Bulletin(中国农学通报), 2007, 23(5): 125.
- [10] ZHAO Bao lu(赵保路). Science(自然科学杂志), 1989, 12: 453.
- [11] WANG Yar ting, XIE Jiar ping, ZHANG Hong, et al(王彦亭, 谢剑平, 张虹, 等). Acta Tabacaria Sinica(中国烟草学报), 2003, 9(3): 1.
- [12] LIU Xu, ZHENG Yun, QIU Xiaodan, et al(刘绪, 郑云, 裴晓丹, 等). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2007, 19(4): 405.
- [13] JIN Xiao-jiang, ZHOU Jiar ping(金小江, 周建平). Progress in Pharmaceutical Sciences(药学进展), 2005, 29(11): 491.
- [14] HE Zhong gui(何仲贵). Technology of Preparation of Cyclodextrin Inclusion Compound(环糊精包合物技术). Beijing: People's Medical Publishing House(北京:人民卫生出版社), 2008.
- [15] Rekharsky M V, Schwarz F P, Tewari Y B, et al. J. Phys. Chem., 1994, 98: 10282.

Interaction of Cucurbit[$n = 7, 8$] with Methylindoles *via* Fluorescence Spectroscopy

HOU Huar li, XUE Saifeng*, MU Lan, TAO Zhu

Key Laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry of Guizhou Province, Guizhou University, Institute of Applied Chemistry, Guiyang 550025, China

Abstract In the present work, the authors investigated interaction of cucurbit[$n = 7, 8$]urils(Q[7], Q[8]) with 2-methylindol (Me) and 3-methylindol(Sk), influences of pH and temperature on the interaction of Q[7], Q[8] with the guests and calculations of the stability constants and thermodynamic parameters by using fluorescence spectroscopy. The results show that: the interaction ratios are 1: 1 of host: guest for all systems, except the Q[8]-Sk system, for which the ratio is 1: 2 of host: guest; the interaction ratios of the host: guest systems did not change in the range of pH 1~ 11 and temperature between 298 and 313 K; the stability constant is the largest at pH 1 and room temperature. The thermodynamic parameter revealed that the interaction of the host and the guest of spontaneitied.

Keywords Cucurbit[$n = 7, 8$]uril; Methylindole; Fluorescence spectrometry; Stability constant; Thermodynamic stability

(Received Sep. 26, 2010; accepted Dec. 22, 2010)

* Corresponding author