

## 氮杂对环吩 CP44 与萘衍生物超分子体系研究<sup>\*</sup>

尹伟<sup>1</sup>, 张秀莲<sup>1</sup>, 张迈生<sup>2</sup>

(1. 广东教育学院化学系, 广东 广州 510310; 2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

**摘 要:** 用紫外吸收光谱法、荧光光谱法和同步扫描荧光光谱法对主体分子 CP44 与  $\alpha$ -萘酚、 $\beta$ -萘酚、2, 6-二羟基萘和 6, 7-二羟基-2-萘磺酸客体分子形成超分子体系进行了研究. 化学计量法表明: 主体分子 CP44 与萘衍生物客体分子形成 1:1 的超分子体系; CP44 与  $\alpha$ -萘酚的包结配位反应是热焓驱动的反应, CP44 与  $\beta$ -萘酚、2, 6-二羟基萘或 6, 7-二羟基-2-萘磺酸是熵驱动包结配位反应. 荧光探针表明: 主体 CP44 能对  $\alpha$ -萘酚、 $\beta$ -萘酚同分异构体进行分子识别.

**关键词:** 氮杂对环吩; 超分子体系; 分子识别;  $\Delta H^\circ$ ;  $\Delta S^\circ$

**中图分类号:** O626.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 01-0118-03

氮杂对环吩是一种人工合成的水溶性主体化合物<sup>[1,2]</sup>它的空腔大小、功能部分可以任意设计合成, 这为研究主客体间弱的相互作用提供了更多的可能. 作者也曾报道过氮杂对环吩主体对萘衍生物的分子识别研究<sup>[2]</sup>, 文献 [3] 用荧光探针法对主体分子 1, 6, 20, 25-四氮杂[6.1.6.1]对环吩(简称 CP44)与系列芳烃客体分子识别进行了较详细的研究. 本文用紫外吸收光谱法、荧光光谱法和同步扫描荧光光谱法对主体分子 CP44 与  $\alpha$ -萘酚、 $\beta$ -萘酚、2, 6-二羟基萘和 6, 7-二羟基-2-萘磺酸客体分子形成超分子体系的热力学过程和分子识别行为进行了研究, 得出了有意义的结论.

### 1 实验部分

**1.1 主体的合成** 主体化合物的合成按文献 [1, 2] 进行. 经红外、紫外、核磁和质谱验证其为 CP44.

#### 1.2 包结稳定常数测试的原理

**1.2.1 紫外吸收光谱法** 在实验中, 采用了紫外吸收光谱法测定了 CP44 ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 与  $\alpha$ -萘酚(a)、 $\beta$ -萘酚(b)、2, 6-二羟基萘(c)和 6, 7-二羟基-2-萘磺酸(d) ( $2 \times 10^{-6}$ ,  $4 \times 10^{-6}$ ,  $6 \times 10^{-6}$ ,  $8 \times 10^{-6}$ ,  $10 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KCl-HCl (pH = 1.4) 酸性缓冲溶液中不同温度下的包结稳定常数. 主客体溶液混和均匀, 充分振荡 20 min 后所有配成溶液均在测试温度下恒温静置过夜. 用 Benesi-Hildebrand 方法<sup>[2,4,5]</sup> 决定不同温度下包结稳定常数.

**1.2.2 同步扫描荧光光谱法** 用同步扫描荧光光谱法测定 CP44 ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 与 6, 7-二羟基-2-萘磺酸 ( $2 \times 10^{-6}$ ,  $4 \times 10^{-6}$ ,  $6 \times 10^{-6}$ ,  $8 \times 10^{-6}$ ,  $10 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 在不同温度下的包结稳定常数. 主客体溶液混和均匀, 充分振荡 20 min 后所有配成溶液均在测试温度下恒温静置过夜. 用 Benesi-Hildebrand 方法决定包结稳定常数.

**1.3 荧光光谱法** 对 CP44 ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 与  $\alpha$ -萘酚 ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、 $\beta$ -萘酚 ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、2, 6-二羟基萘 ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 及 6, 7-二羟基-2-萘磺酸 ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 包结前后进行荧光光谱表征.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 CP44 与客体分子形成超分子体系的讨论

主体 CP44 和客体  $\alpha$ -萘酚、 $\beta$ -萘酚和 2, 6-二羟基萘组装后的吸光度比组装前主客体吸光度数值之和变小, 且在主体最大吸收峰处差值最大, 主体 CP44 和 6, 7-二羟基-2-萘磺酸组装前后吸光度没有变化.  $\Delta A \sim G$  线性相关系数均大于 0.99, 化学计量关系表明: 主体 CP44 和客体  $\alpha$ -萘酚、 $\beta$ -萘酚和 2, 6-二羟基萘客体分子均能进入主体 CP44 空腔而形成 1:1 超分子体系<sup>[1,4]</sup>. 表 1 为主体 CP44、客体和超分子体系的荧光光谱数据. 主体 CP44 在超分子体系的激发条件下几乎都不发光; CP44 和客体  $\alpha$ -萘酚组装后的  $E_m$  光谱主发射峰紫移了 74 nm, 荧光强度增加了 5.6 倍; CP44 与客体  $\beta$ -萘酚和 2, 6-二羟基萘的  $E_m$  光谱主发射峰有较小增加; CP44 和 6, 7-二羟基-2-萘磺酸组装后

<sup>\*</sup> 基金项目: 中山大学科研基金资助项目 (3200901)

收稿日期: 2000-08-15; 作者简介: 尹伟 (1966-), 男, 讲师, 中山大学博士生; 通讯联系人: 张迈生.

主发射峰都未发生位移, 荧光强度有微弱降低. 分别选择  $\Delta\lambda$  为 100, 50, 10 和 5 nm 对 CP44-6, 7-二羟基-2-萘磺酸超分子体系同步扫描荧光光谱分析, 当  $\Delta\lambda = 5$  nm 时, 差谱技术表明主客体组装后比组装前荧光加谱强度有较大程度地降低,  $H \cdot G/\Delta F \sim G$  线性相关系数均大于 0.99, 化学计

量关系表明 1:1 超分子体系也已经形成.

2.2 紫外吸收光谱测定法和同步荧光扫描法测定包结稳定常数及热力学数据 本文测定的超分子体系的包结稳定常数及根据文献 [4] 计算热力学的的数据列表 2 中.

表 1 主体 CP44 和客体形成超分子体系的荧光光谱数据

Tab.1 Data of fluorescence spectrum of supramolecular systems

| 主、客体                 | $\lambda_{ex}/nm^{1)}$                     | $\lambda_{em}/nm$    |
|----------------------|--------------------------------------------|----------------------|
| CP44                 | 273, 302, 323, 343                         | 390, 413             |
| $\alpha$ -萘酚         | 296(15.5)                                  | 348(8.1), 462(15.5)  |
| CP44 + $\alpha$ -萘酚  | 285(87.0), 309(100), 344(37.3)             | 372(91), 387(100)    |
| $\beta$ -萘酚          | 274(78.3), 283(80.1), 327(90.8)            | 353(90.8)            |
| CP44 + $\beta$ -萘酚   | 276(78.8), 284(82.3), 328(100)             | 354(100)             |
| 2,6-二羟基萘             | 269(32.7), 343(90.2)                       | 377(90.2)            |
| CP44 + 2,6-二羟基萘      | 269(36.5), 343(100)                        | 377(100)             |
| 6,7-二羟基-2-萘磺酸        | 288(92.7), 316(79.9), 329(100)             | 352(100), 429(51.1)  |
| CP44 + 6,7-二羟基-2-萘磺酸 | 245(67.7), 289(95.2), 316(80.8), 329(98.6) | 352(98.6), 424(46.6) |

1) 括号里的数据为相对荧光强度  $F_R/\%$ .

表 2 CP44 与萘衍生物客体在不同温度下的包结稳定常数及超分子体系的热力学数据

Tab.2 Data of  $\lg k_s$  and thermodynamic constant of supramolecular systems

| 主、客体                 | 温度/ $^{\circ}C$ | $\lg k_s$ | $\frac{\Delta G^0}{(kJ \cdot mol^{-1})}$ | $\frac{\Delta \Delta G^0}{(kJ \cdot mol^{-1})}$ | $\frac{\Delta H^0}{(kJ \cdot mol^{-1})}$ | $\frac{\Delta S^0}{(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})}$ |
|----------------------|-----------------|-----------|------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| CP44 + $\alpha$ -萘酚  | 18.0            | 6.39      |                                          |                                                 |                                          |                                                      |
|                      | 25.0            | 6.24      | -34.69(35.62) <sup>1)</sup>              |                                                 | -86                                      | -172                                                 |
|                      | 32.0            | 5.67      |                                          |                                                 |                                          |                                                      |
| CP44 + $\beta$ -萘酚   | 18.0            | 5.57      |                                          |                                                 |                                          |                                                      |
|                      | 25.0            | 6.20      | -34.49(-35.39)                           | 0.20                                            | 69.41                                    | 348                                                  |
|                      | 32.0            | 6.25      |                                          |                                                 |                                          |                                                      |
| CP44 + 2,6-二羟基萘      | 18.0            | 5.62      |                                          |                                                 |                                          |                                                      |
|                      | 25.0            | 6.31      | -34.98(-36.02)                           |                                                 | 119.67                                   | 518                                                  |
|                      | 32.0            | 6.39      |                                          |                                                 |                                          |                                                      |
| CP44 + 6,7-二羟基-2-萘磺酸 | 18.0            | 4.00      |                                          |                                                 |                                          |                                                      |
|                      | 25.0            | 4.00      | (-22.85)                                 |                                                 | 0.0                                      | 76.65                                                |
|                      | 32.0            | 4.00      |                                          |                                                 |                                          |                                                      |

1) 括号里的数据为理论值

2.3 包结过程热力学的讨论 客体  $\alpha$ -萘酚、 $\beta$ -萘酚、2,6-二羟基萘和 6,7-二羟基-2-萘磺酸且均能进入主体 CP44 空腔而形成超分子体系. 由表 2 数据可知: 对于 CP44 与  $\alpha$ -萘酚包结配位反应是放热的、混乱度减小的反应, 因此是热焓驱动包结的反应, CP44 与  $\beta$ -萘酚, 2,6-二羟基萘二种客体的包结配位反应是吸热的、混乱度增大的反应, 混乱度的增大补偿了不利的焓变, 因此是熵

驱动包结配位反应; CP44 与 6,7-二羟基-2-萘磺酸包结配位反应  $K_s$  值不随温度的变化而改变,  $\Delta H^0$  为零, 也是熵驱动包结配位反应; 表明是由于客体的  $-SO_4^-$  基团与主体的  $-NH_2^+$  基团静电引力是超分子形成的驱动力. CP44 与 2,6-二羟基萘包结配位反应的  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  都较大, 可能是由于客体分子进入主体内腔, 它的 2 个  $-OH_2^+$  基和主体的对位的  $-H_2N^+$  基中的 2 个 N

原子形成氢键并同时释放出4个 $H^+$ 和主体内腔的水分子的缘故。

2.4 CP44对同分异构体 $\alpha$ -萘酚、 $\beta$ -萘酚的分子识别 用紫外吸收光谱法测定包结配位稳定常数的过程中,2个反应的 $\Delta\Delta G^0$ 为 $0.20\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (表1)。这表明CP44对 $\alpha$ -萘酚、 $\beta$ -萘酚有一定的选择。从荧光探针测定结果可以看出,包结前CP44( $\lambda_{em}=368\text{ nm}$ ,  $F_R=36\%$ )与 $\alpha$ -萘酚( $\lambda_{em}=462\text{ nm}$ ,  $F_R=126\%$ )包结后客体的荧光强度( $\lambda_{em}=372, 387\text{ nm}$ ,  $F_R=741\%$ ,  $814\%$ )明显增强,CP44与 $\beta$ -萘酚( $\lambda_{em}=354\text{ nm}$ )包结前后的荧光强度几乎不变,因此主体CP44可对 $\alpha$ -萘酚、 $\beta$ -萘酚同分异构体进行识别。可能的解释是荧光体的发光强度和客体在主体腔内的空间取向模式有关: $\alpha$ -萘酚在CP44中采取“赤道模型”包结<sup>[3]</sup>, $\alpha$ -萘酚客体分子处在主体分子的疏水的内腔环境中,有利于荧光体 $\alpha$ -萘酚分子的发光;

$\beta$ -萘酚在CP44中采取“假轴模型”包结,由于主体分子的空腔较浅, $\beta$ -萘酚客体分子大部份依然处在极性的溶剂环境中,不利于荧光强度的增强。

#### 参考文献:

- [1] 张秀莲,尹伟,周茂青,等.新型水溶性氮杂对环吩类主体化合物的合成[J].化学通报,1998(6):42-45.
- [2] 张秀莲,尹伟,张迈生.氮杂对环吩主体分子的合成及对萘衍生物的分子识别[J].中山大学学报(自然科学版),1999,5(3):113-115.
- [3] ODASHIMA K, SOGA T, KOGA K. Substrate selective inclusion by a series of water-soluble paracyclophanes[J]. Tetrahedron Letters, 1981, 22(55):5311.
- [4] 刘育,张毅民,孙世新,等.超分子体系中的分子识别研究[J].化学学报,1997,55:779-785.
- [5] BENESI H A, HILDEBRAND J H. A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons[J]. J Am Chem Soc, 1949, 71:2703.

## Study on Supramolecular Systems of Naphthalene Derivative with the Host CP44

YIN Wei<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiu-lian<sup>1</sup>, ZHANG Mai-sheng<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Guangdong Education Institute, Guangzhou 510310, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** Supramolecular systems of the host CP44 with  $\alpha$ -naphthol,  $\beta$ -naphthol, 2,6-dihydroxyl naphthalene and 2,3-dihydroxyl naphthalen-6-sulfonic acid were studied by UV spectroscopy, fluorescence spectroscopy and synchronous fluorimetry. The supramolecular system stoichiometry is 1:1 for all naphthalene derivative complex guests with host CP44. The complex formation reaction of CP44 with  $\alpha$ -naphthol was promoted by heat content, where as the complex formation reactions of CP44 with  $\beta$ -naphthol, 2,6-dihydroxyl naphthalene and 2,3-dihydroxyl naphthalen-6-sulfonic acid were promoted by entropy increase. It was proved that host CP44 can recognize the isomers,  $\alpha$ -naphthol and  $\beta$ -naphthol by fluorescence probe.

**Keywords:** azaparacyclophane; supramolecular systems; molecular recognition;  $\Delta H^0$ ;  $\Delta S^0$