

• 研究论文 •

七、八元瓜环对萘二胺异构体相互作用的考察

曾启华^{a,b} 王 娅^a 祝黔江^{*,a} 薛赛凤^a 牟 兰^a 陶 朱^a

(^a 贵州大学理学院应用化学研究所 贵阳 550025)

(^b 遵义师范学院化学系 遵义 563002)

摘要 利用紫外吸收光谱、荧光光谱以及 ¹H NMR 方法考察了七、八元瓜环(Q[7], Q[8])与 1,8-萘二胺(g1), 2,3-萘二胺(g2), 1,5-萘二胺(g3)的相互作用. 实验结果表明: Q[7]与客体 g1 发生端口作用, 作用比为 1 : 1; Q[7]与客体 g2, g3 相互作用也形成 1 : 1 的包结配合物. Q[8]与三种客体相互作用情况各不相同, 除 Q[8]与客体 g2 相互作用形成 1 : 2 的包结配合物; Q[8]与客体 g1 或 g3 可发生相互作用, 形成溶解性较差的作用产物, 其表观相互作用的比例为 1 : 1. 考察溶液酸度对主客体相互作用的影响还表明: 当 pH 大于某一值之后, 如 Q[7]主客体体系, pH 大于 6.0; Q[8]主客体体系, pH 大于 12.0, 用光谱方法观察不到瓜环与客体的相互作用. Q[7], Q[8]为主体的上述主客体作用产物分别与金刚烷胺盐酸盐、1,10-癸二胺盐酸盐的竞争反应结果表明, 已作用的萘二胺异构体容易被所选用的竞争客体所取代, 只有 g2 与 Q[8]形成的包结配合物被 1,10-癸二胺盐酸盐部分取代.

关键词 紫外吸收光谱; 荧光光谱; ¹H NMR 技术; 主客体包结作用; pH 影响

Interaction between Cucurbit(*n*)uril (*n*=7 or 8) and Diaminonaphthalene Isomers

ZENG, Qi-Hua^{a,b} WANG, Ya^a ZHU, Qian-Jiang^{*,a} XUE, Sai-Feng^a
MU, Lan^a TAO, Zhu^a

(^a Institute of Applied Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025)

(^b Department of Chemistry, Zunyi Normal College, Zunyi 563002)

Abstract The interaction between cucurbit[*n*]uril (*n*=7 or 8) (Q[7], Q[8]) and diaminonaphthalene isomers, such as 1,8-diaminonaphthalene (g1), 2,3-diaminonaphthalene (g2), 1,5-diaminonaphthalene (g3) was studied by UV spectroscopy, fluorescence spectrophotometry and ¹H NMR technique. The experimental results revealed that the diaminonaphthalene isomers g2 and g3 as molecular guests were bound in the cavity of Q[7] in a ratio of 1 : 1 while a portal interaction of the isomer g1 with Q[7] in a ratio of 1 : 1 was observed. Interaction ratios of Q[8] with the three guest compounds were different: Q[8] bind g2 to form an inclusion complex in a ratio of 1 : 2, and Q[8] bind g1 or g3 to form a less soluble host-guest product in a ratio of 1 : 1. The results also showed that the stability of the inclusion complexes was related to the pH of solution: the inclusion complexes of Q[7] with g1, g2 or g3 were decomposed completely at pH>6.0, and the inclusion complexes of Q[8] with g1, g2 or g3 were decomposed completely at pH>12.0. Competitive experiments showed that the guests g1, g2 and g3 bound by Q[7] can be substituted by competitive guest 1-amineadmantane•HCl, and the guests g1 and g3 bound by Q[8] can be substituted by competitive guest 1,10-diaminodecane•2HCl completely, however, only part of g3 bound by Q[8] can be substituted by competitive guest 1,10-diaminodecane•2HCl.

* E-mail: gzutao@263.net

Received April 30, 2005; revised December 9, 2005; accepted January 25, 2006.

国家自然科学基金(No. 200261002)、国际科技合作重点项目计划(No. 2003DF000030)、贵州省省长基金、贵州省教育厅自然科学研究资助项目.

Keywords UV absorption spectroscopy; fluorescence spectrophotometry; ^1H NMR technique; interaction of host-guest; pH influence

瓜环以其具有疏水的空腔和亲水的端口,可以在溶液中选择性地结合多种有机、无机及生物分子形成主-客体包结配合物或自组装超分子实体.因此,与冠醚、环糊精等主体大环化合物一样,瓜环作为一类有发展前景的新型主体大环化合物,在分子识别、分离提纯、环境监测及环境污染控制等诸多领域有着广泛的应用前景.

水是自然界的基本要素,是人类和生物赖以生存的基本条件,防治水污染就成为保护水资源的一个重大课题.通常在水资源中的有毒污染物包括汞、镉、铅、铬等重金属无机物,酚类、芳胺类、多环与稠环芳烃、有机农药等有机物,其特点是具有显著的生物毒性.

自从六元瓜环(Q[6])的结构 1981 年^[1]确定以来,由于瓜环端口尺度有限,除德国学者利用瓜环与一些长链偶氮苯类化合物相互作用进行染料污水的净化研究外^[2-5],还没有关于瓜环与稠环或多芳环化合物作用的研究报道.2000 年以来,端口尺度更大的瓜环同系物七,八乃至十元瓜环(Q[7], Q[8], Q[10])的发现^[6-8],使瓜环与稠环或多芳环化合物相互作用的研究成为可能.根据最近对这些瓜环与诸如菲咯啉及其衍生物^[9]、联吡啶^[10]等稠环或多芳环化合物主客体化学的研究发现,它们对上述客体都有不同程度的包结作用.为探求瓜环在水污染监测及控制等方面的应用前景,本文选用具有致癌作用的水体有毒有机污染物萘二胺异构体为客体,详细考察了 Q[7]、Q[8]与这些客体的相互作用及其影响因素,为瓜环在环境监测及环境污染控制等诸多实际应用提供理论依据.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验中所用瓜环均为本实验室自制,客体 1,8-萘二胺(g1), 2,3-萘二胺(g2), 1,5-萘二胺(g3)购自深圳市迈瑞尔化学技术有限公司,均为分析纯.由于其在水中溶解性较小,使用前需将各种萘二胺异构体制成相应的盐酸盐.一般步骤为:称取一定量的萘二胺异构体,加入过量浓盐酸溶解,然后将溶液倒入过量丙酮,收集晶体再干燥可获得各萘二胺异构体盐酸盐,即 g1, g2, g3 备用(参见图 1).

1.2 荧光光谱和紫外吸收光谱的测定

实验方法:分别称取一定量的上述萘二胺异构体盐

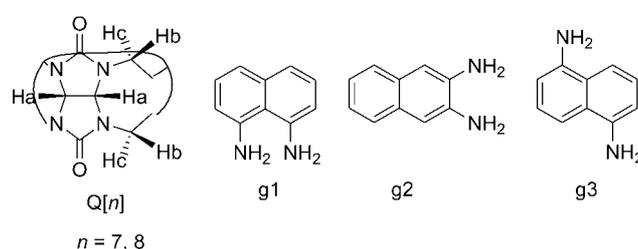


图 1 瓜环与客体分子的结构示意图
Figure 1 Structures of cucurbiturils and guests

酸盐,配成浓度为 $6.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液.配制浓度为 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Q[7,8]水溶液.分别移取一定体积的上述两种溶液于 25 mL 容量瓶中,用水定容后配成客体与 Q[7,8]不同浓度比(摩尔比法:其中加入的 g2, g3 客体浓度均为 $1.20 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 客体 g1 的浓度为 $2.40 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 仅改变瓜环在总浓度中的比例)和总浓度保持不变(等摩尔连续变化法:测试液总浓度为 $2.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的两种系列溶液.室温下用 PH8453 型分光光度计(安捷伦)和 RF-540 荧光光度计(日本岛津)测定上述溶液的紫外吸收光谱和荧光光谱.

同时配制浓度为 $6.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金刚烷胺盐酸盐(ad)和 1,10-癸二胺盐酸盐(gw)水溶液,用于客体包结置换试验.

1.3 ^1H NMR 的测定

^1H NMR 谱在 20°C 下用 VARIAN INOVA-400 MHz 核磁共振仪测定,氘代水为溶剂.

2 结果与讨论

2.1 Q[7]与客体 g1, g2, g3 的相互作用

利用紫外吸收光谱及荧光光谱检测方法,采用摩尔比法和等摩尔连续变化法(即 Job 法)两种方法考察了 Q[7]与客体 g1, g2, g3 的相互作用情况.图 2-a 描述了在客体最大吸收波长(g1: $\lambda_{\text{max}}=229 \text{ nm}$; g2: $\lambda_{\text{max}}=241 \text{ nm}$; g3: $\lambda_{\text{max}}=232 \text{ nm}$)处 Q[7]与客体在不同物质的量之比时吸光度的变化规律;图 2-b 描述了在客体最大荧光发射强度处(g1: $E_{\text{x}}/E_{\text{m}}=325 \text{ nm}/425 \text{ nm}$; g2: $E_{\text{x}}/E_{\text{m}}=253 \text{ nm}/395 \text{ nm}$; g3: $E_{\text{x}}/E_{\text{m}}=329 \text{ nm}/424 \text{ nm}$), Q[7]和各客体的作用体系荧光发射强度与主客体物质的量之比的关系图.

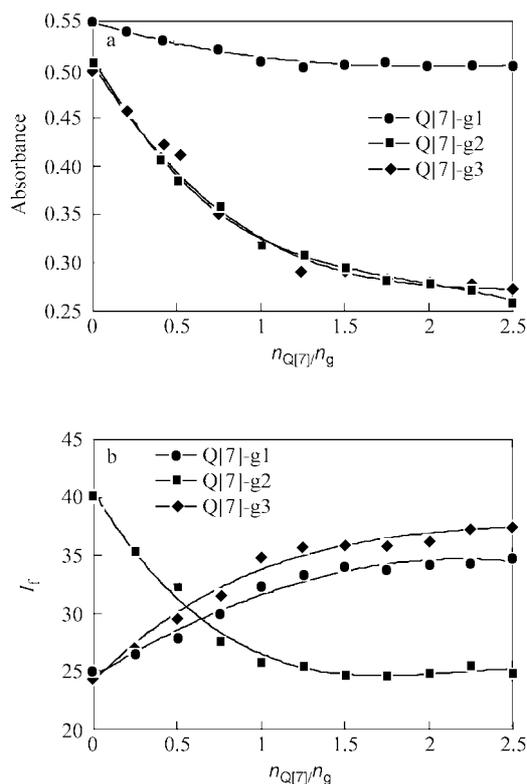


图2 Q[7]与 g1, g2 或 g3 作用体系的 $A \sim n_{Q[7]}/n_g$ (a) 及 $I_f \sim n_{Q[7]}/n_g$ (b) 关系曲线

Figure 2 $A \sim n_{Q[7]}/n_g$ (a) 及 $I_f \sim n_{Q[7]}/n_g$ (b) curves for the systems of Q[7] with g1, g2 or g3

从图 2a 可以看出 Q[7] 与客体 g1 或 g2 或 g3 作用体系的最大吸收强度随主客体物质的量之比 $N_{Q[7]}/N_g$ 的增加而逐渐下降, 其中 Q[7]-g1 体系的下降幅度最小. 容易看出 Q[7] 与客体 g1 或 g2 或 g3 三个体系主客体的作用比例约为 1:1. 利用等摩尔连续变化法(Job 法)也得到相同的实验结果(为节省篇幅, 图省略).

根据文献^[11], 计算得各包结配合物的稳定常数分别为 1.70×10^3 L/mol, 2.93×10^4 L/mol 和 2.69×10^4 L/mol.

图 2b 展示了 Q[7] 与客体 g1 或 g2 或 g3 作用的最大荧光发射强度随主客体物质的量之比 $n_{Q[7]}/n_g$ 增加的变化规律. 进一步证实了三个体系主客体的作用比例是 1:1.

利用 $^1\text{H NMR}$ 技术, 采用滴定方法考察了 Q[7] 与这些客体的相互作用情况和模式. 实验结果表明三个体系情况不尽相同. 对于 Q[7]-g1 体系, 滴定的 $^1\text{H NMR}$ 谱图显示(图 3), 当体系中客体物质的量小于等于主体时, 客体的质子共振峰具有较高的分辨率, 且化学位移较游离客体的低; 当体系中客体物质的量大于主体时, 还可观察到一组与游离客体化学位移相当的质子共振峰, 但两组质子共振峰明显钝化. 这表明客体 g1 在这样的实验条件下并没有进入 Q[7] 的内腔, 而主要采用一种与瓜环偶极化羰基氧原子发生端口的相互作用.

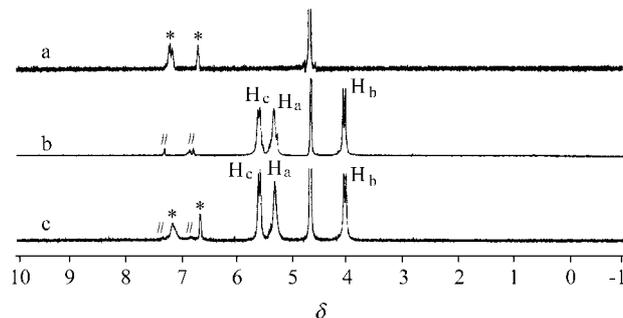


图3 客体 g1 (a) 以及 Q[7]-g1 (b, c) 体系的 $^1\text{H NMR}$ 谱图
b: 主客体物质的量之比为 1:3; c: 主客体物质的量之比为 1:5.2

Figure 3 $^1\text{H NMR}$ spectra of g1 (a) and Q[7]-g1 system (b, c)
b: The molar ratio of host to guest is 1:3; c: The molar ratio of host to guest is 1:5.2

而根据光谱法得到的作用主客体物质的量的比例为 1:1 的实验结果, 我们推测 Q[7]-g1 体系在溶液中呈现一种[...瓜环-客体-瓜环-客体...]的一维超分子结构.

在 Q[7]-g2 体系的 $^1\text{H NMR}$ 谱图中, 可观察到一组化学位移相对于游离客体高约 $\delta \sim 0.6$ 的质子共振峰, 且基本不随体系中 g2 增加而改变; 同时, 在滴定实验中还观察到了不多见的瓜环质子共振峰化学位移随客体增加而改变的现象, 如图 b 中的主客体比例为 3:1, 由于瓜环过量, 可观察到两组不同的瓜环质子共振峰; 而当主客体比例为 1:1.2 时(图 c), 仅能观察到一组化学位移略向高场移动的瓜环质子共振峰($\delta \sim 0.1$). 从客体质子共振峰化学位移情况以及光谱方法考察结果来看, 客体 g2 进入了 Q[7] 内腔, 形成了 1:1 的包结配合物.

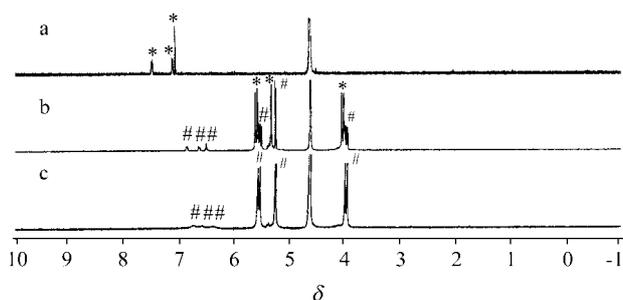


图4 客体 g2(a) 以及 Q[7]-g2(b, c) 体系的 $^1\text{H NMR}$ 谱图

Figure 4 $^1\text{H NMR}$ spectra of g2 (a) and Q[7]-g2 system (b, c)

比较客体 g3 以及 Q[7] 与客体 g3 共存体系的 $^1\text{H NMR}$ 谱图(参见图 5), 图 5a 中的两组质子峰分别对应客体 g3 芳环上邻、间、对位的质子(分别标记为 o, m, p), 而在图 5b 中, 除可观察到过量游离客体的质子峰 o, m, p 外, 在较高场处出现三个小峰, 分别标记为 o', m', p' , 表明客体进入了瓜环的内腔而受到了屏蔽. 在化学位移 4~5.6 区间, 分别标记 H_a, H_b 及 H_c 质子峰对应于瓜环结构示意图中标注的质子. 从作用客体与主体瓜环的质子

峰积分强度来看, 如质子 m' 与质子 H_c 的积分强度比例为 $1.3 : 9.5 \approx 2 : 14$, 即作用比例为 $1 : 1$.

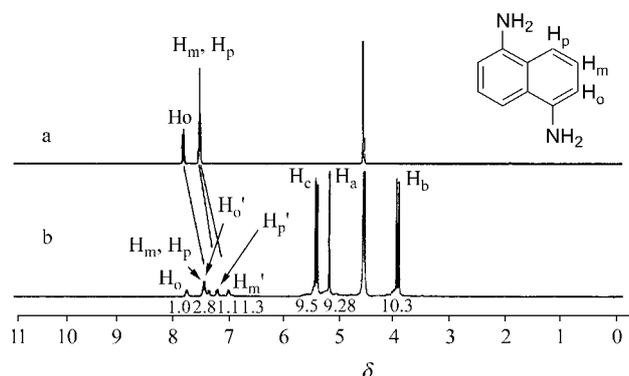


图5 客体 g_3 以及 Q[7]- g_3 体系的 ^1H NMR 谱图
Figure 5 ^1H NMR spectra of g_3 and Q[7]- g_3 system

综上所述, Q[7]与母体为萘环的三种萘二胺异构体的作用比例均为 $1 : 1$, 但作用模式不尽相同, 既有端口作用模式, 亦有包结模式. 显然, 这与客体上氨基的位置有关. 一般地说, Q[7]内腔具有包结疏水性萘环的倾向, 而 Q[7]端口偶极化的羰基氧与质子化的氨基有较强的相互作用, 加之主客体尺度匹配性, 三者合一则可形成稳定的主客体包结配合物. Q[7]与 g_2 或 g_3 的作用就属于这种情况, 根据 g_2 与 g_3 结构的分析, 我们认为它们被 Q[7]包结后在 Q[7]内腔分布的主要形式也不相同. g_2 可能是以图 6a 的方式进入 Q[7]内腔, 2, 3 位的质子化氨基可与 Q[7]一端口发生端口作用, 进一步加强主客体的相互作用; 而 g_3 可能是以图 6b 的方式进入 Q[7]内腔, 位于 1, 5 位的质子化氨基可分别与 Q[7]两个端口发生端口作用, 使主客体相互作用得到加强; 对于 g_1 , 若采用 g_2 的方式进入瓜环, 客体氨基位于 Q[7]内腔, 对其与端口偶极化羰基氧的相互作用十分不利; 若采用 g_3 的方式进入瓜环, 则因客体与 Q[7]的一端端口发生端口作用, 可能造成端口堵塞, 因此, g_1 采用图 6c 的方式与 Q[7]仅发生外端口相互作用的可能性较大.

2.2 Q[8]与客体 g_1, g_2, g_3 的相互作用

图 7a 分别描述了客体最大吸收波长下 Q[8]与这些客体在不同配比条件下体系吸光度的变化规律; 图 7c 分别描述了在客体最大荧光发射强度处 Q[8]和上述客

体的作用比例关系图. 与 Q[7]有所不同, 虽然 Q[8]与客体 g_1, g_2 或 g_3 作用的最大吸收强度随 $n_{\text{Q[8]}}/n_g$ 的增加而逐渐下降, 但 Q[8]与客体 g_1, g_2 或 g_3 的作用比例却各不相同, 如 Q[8]- g_1 体系, 主客体作用比例为 $1 : 1$; Q[8]- g_2 体系作用比例约 $1 : 2$; 而 Q[8]- g_3 体系, 作用比例在 $0.5 : 1$ 和 $1.5 : 1$ 处出现转折点; 相应的等摩尔连续变化法测定结果也证实了这些结论(为节省篇幅, 相应图省略). Q[8]与客体 g_1 和 g_2 作用的最大荧光发射强度随 $n_{\text{Q[8]}}/n_g$ 增加的变化规律与紫外吸收光谱方法所得结论一致, 无论摩尔比法(图 7c)还是等摩尔连续变化法的测定结果都表明, Q[8]- g_1 体系主客体作用比例为 $1 : 1$; Q[8]- g_2 体系主客体作用比例为 $1 : 2$; 但对于 Q[8]- g_3 体系, 除在 $0.5 : 1$ 处出现另一转折点(对应的主客体作用比例为 $1 : 2$), 在 $1.5 : 1$ 处还出现一转折点(与紫外吸收光谱方法所得结果一致), 这样的变化表明在随着体系 $n_{\text{Q[8]}}/n_g$ 不断增大过程中, 形成的主客体包结配合物的包结比可能也在不断地变化. 另外, 三个主客体作用体系的荧光发射强度变化规律不相同, 对于 Q[8]- g_1 以及 Q[8]- g_3 体系, 荧光发射强度随 $n_{\text{Q[8]}}/n_g$ 增加而增加, 表明 Q[8]对客体 g_1 及 g_3 有荧光增敏作用; 而对于 Q[8]- g_2 体系, 荧光发射强度随 $n_{\text{Q[8]}}/n_g$ 增加而急剧下降, Q[8]对客体 g_2 的荧光发射有淬灭作用.

以上实验结果表明: 在通常实验条件下, (1) Q[7]和 Q[8]均能与本文所选的三个萘二胺异构体相互作用形成包结配合物. (2) Q[7]能包结一个萘二胺异构体分子, 而 Q[8]分别能包结一个 g_1 客体分子、两个 g_2 客体分子, 对客体 g_3 , 则有多种可能. (3) Q[7]和 Q[8]对客体 g_1 和 g_3 有荧光增敏作用, 而对客体 g_2 有荧光淬灭作用.

实验中试图直接用 Q[8]与三种客体配制溶液进行相应的 ^1H NMR 谱图以考察主客体相互作用情况努力没有成功. 原因是 Q[8]不能溶于客体的氘代水溶液, 所测谱图仅反应出游离客体的 ^1H NMR 谱图. 因此采用间接方法, 即在一相互作用稳定性小于或接近测试客体的可溶主客体体系中加入这种测试客体, 以考察该客体与瓜环相互作用的情况. 根据已掌握的可溶 Q[8]-客体体系, 实验中筛选出 Q[8]与 N, N' -二甲基 4, 4'-联吡啶(dm44)作用体系, 由于在通常实验条件下, dm44 进出

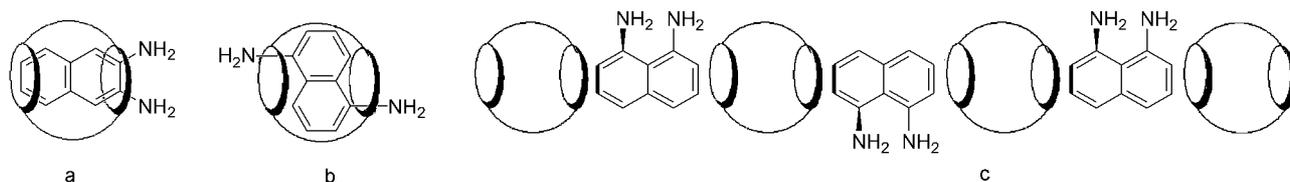


图6 有关主客体体系相互作用可能的模式
Figure 6 The possible models of the related interaction systems

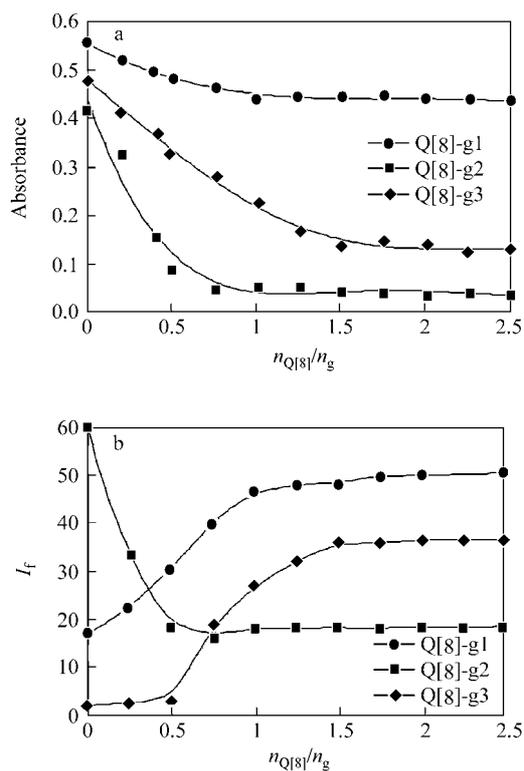


图7 Q[8]与 g1, g2 或 g3 作用体系的 $A \sim n_{Q[8]}/n_g$ (a) 及 $I_f \sim n_{Q[8]}/n_g$ (b) 关系曲线

Figure 7 $A \sim n_{Q[8]}/n_g$ (a) and $I_f \sim n_{Q[8]}/n_g$ (b) curves for the systems of Q[8] with g1, g2 or g3

Q[8]内腔的频率大于仪器的工作频率,测定的 ^1H NMR谱图只能观察到作用与非作用客体的平均结果.当体系中游离客体所占比例较大, ^1H NMR谱图中观察到的客体质子共振峰化学位移偏向于游离客体;反之则偏向于作用客体.当在Q[8]-dm44体系中分步逐渐加入本文所涉及的客体,核磁管中溶液从澄清开始变得浑浊,随后出现白色沉淀.分别测定每次加入客体后体系的 ^1H NMR谱图表明:对于Q[8]-dm44与g1或g3竞争体系的情况相似,可观察到原来与Q[8]作用客体dm44母体上的质子共振峰逐渐移向低场,同时Q[8]与dm44的物质的量之比也越来越小,直至瓜环的质子共振峰完全消失,如图8a~8c所示.这表明体系中的Q[8]完全消耗于与客体g1或g3作用,并形成溶解性不好的Q[8]-g1或Q[8]-g3作用产物.虽然也出现浑浊,但在Q[8]-dm44与g2的竞争体系中,可观察到相应的 ^1H NMR谱图中还出现了一组向高场明显移动的竞争客体g2的质子共振峰(图8e,8f中“#”标记的质子共振峰).与游离客体比较,g2的质子共振峰化学位移变化达 $\delta \sim 1.4$,说明客体g2深深地进入了Q[8]的内腔.在总体上看,Q[8]-dm44与Q[8]-g2体系进入了一竞争平衡状态.以上实验结果再次表明:Q[8]与g1,g2或g3均有明显的相互作用,并且还很稳定(从形成不溶物的角度来看).通过上述实验,

探索了一种利用核磁共振技术间接考察难溶瓜环主客体相互作用的方法.当然,仅从核磁共振方法,还不能确切判断Q[8]与客体g1或g3的作用比例和作用模式,还应当结合前面述及的光谱方法所得结果.

上述竞争方法也可用于光谱方法,分别选择能与Q[7]和Q[8]形成1:1包结配合物的金刚烷胺盐酸盐(ad)和1,10-癸二胺盐酸盐(gw)作为竞争客体与之进行竞争反应的考察(作用体系的pH为5左右).

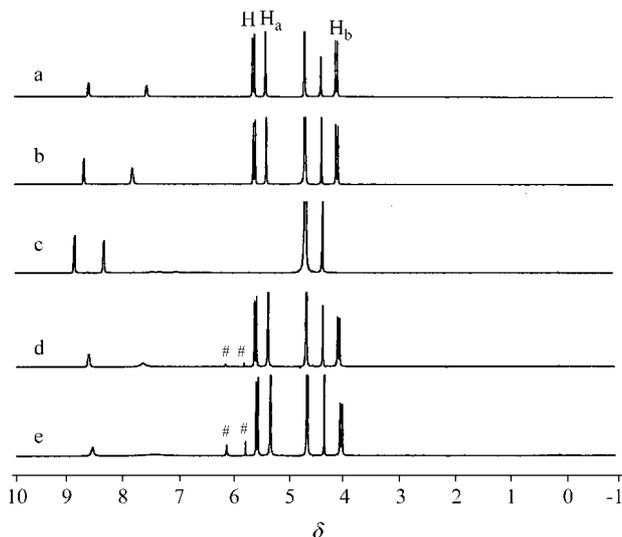


图8 体系Q[8]-dm44与g1或g3共存体系(a~c)以及Q[8]-dm44与g2体系(d,e)的 ^1H NMR谱图

d: g2与dm44物质的量之比为0.1:1; e: g2与dm44物质的量之比为0.4:1

Figure 8 ^1H NMR spectra of Q[8]-dm44 (a) and it with g1 (b) or g3 (c) and Q[8]-dm44 with g2 (d, e)

d: The molar ratio of g2 to dm44 is 0.1:1; e: The molar ratio of g2 to dm44 is 0.4:1

图9a,9b,9c描述了Q[7]和Q[8]分别与客体g1,g2,g3作用产物(按前述作用比例配制)与相应竞争客体共存体系吸光度随竞争客体量增加的变化曲线.由于竞争客体ad,gw以及主体瓜环在测定区间均没有吸收,且ad,gw的存在不影响g1,g2,g3的吸收,体系吸光度与等量客体的吸光度相等,体系吸光度的变化将直接反映客体g1,g2,g3与瓜环的作用情况的变化.因此,在图9a和9c中可以看到,当客体完全被竞争客体取代后,体系的吸光度不再随竞争客体量的增加而改变,此时表明分别与Q[7],Q[8]作用的客体g1或g3被竞争客体完全取代而游离出来;对于图9b所描述的体系,竞争客体ad将原客体g2从Q[7]中完全替换,而竞争客体gw只实现了部分取代,此时体系处于客体g2和竞争客体gw与Q[8]作用的平衡状态.值得注意的是,吸光度随竞争客体量增加的变化曲线的转折点正好对应的是原主客体相互作用物质的量之比.因此,利用这种简便的方法,也可

以考察主客体相互作用的情况.

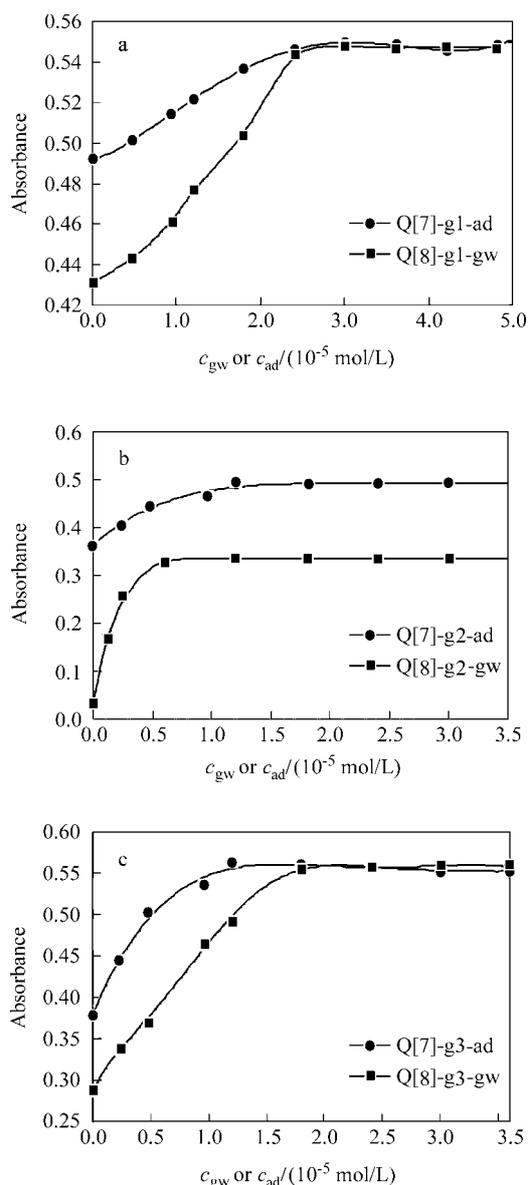


图9 Q[7]和Q[8]-g1(a), g2(b) or g3(c)作用体系分别与竞争客体 ad 或 gw 的 $A \sim n_{Cg}/n_{Q[n]}$ 曲线

Figure 9 $A \sim n_{Cg}/n_{Q[n]}$ curves of Q[7] and Q[8]-g1(a), g2(b) or g3(c) with the competitive guest ad or gw

2.3 作用体系酸度对主客体相互作用的影响

以上研究结果表明, Q[7]和Q[8]在通常条件下能与所选择的三种萘二胺异构体的盐酸盐按一定比例进行相互作用, 此时体系 pH 值一般为 5 左右. 图 10a~10c 给出了 Q[7]和Q[8]分别与客体 g1, g2, g3 作用产物最大吸收随 pH 值增加的变化规律. 对于 Q[7]主客体体系(作用比例均为 1:1), 一般吸光度变化在 $pH > 6.0 \sim 7.0$ 左右后就与游离客体吸光度基本一致(图中方形及圆形标记的曲线), 这表明与 Q[7]作用的萘二胺异构体可能脱离 Q[7], 变成游离的客体; 在 $1 < pH < 6.0$ 的区间, 主客

体作用产物的吸光度小于游离客体的吸光度, 但随 pH 的增加的变化趋势基本一致. 可以推测此区域内 Q[7]与客体可发生相互作用. 对于 Q[8]主客体体系(作用比例分别为 1:1; 1:2; 1:2), 其吸光度在 $pH < 12.0$ 的范围内均不与游离客体的吸光度曲线重合, 但在随 pH 增加的过程中, 主客体作用产物的吸光度变化呈台阶式, 意味着主客体作用产物在结构上可能发生了变化.

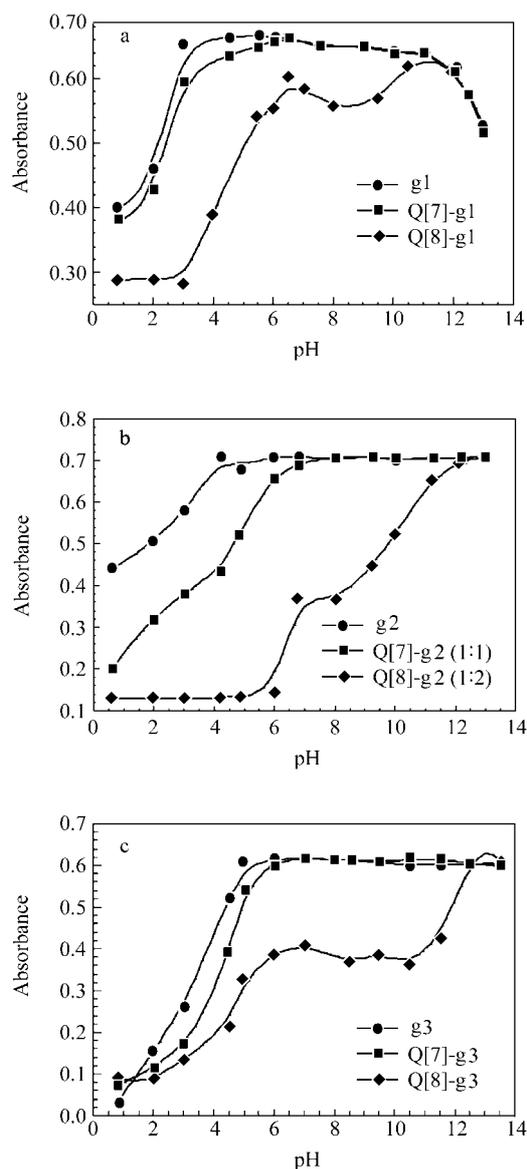


图10 Q[7,8]与客体 g1, g2, g3 作用体系的 $A \sim pH$ (a~c) 关系曲线

Figure 10 $A \sim pH$ (a~c) curves of systems of Q[7,8] with the guests g1, g2, g3

图 11a~11e 还给出了在不同 pH 下, 各体系的 $A \sim n_{Q[n]}/n_g$ 关系曲线及一些典型的吸收光谱叠加图. 对于 Q[7]主客体体系, 在不同作用 pH 范围内, 仍然为 1:1 的作用模式, 因为相应 $A \sim n_{Q[n]}/n_g$ 关系曲线转折点均

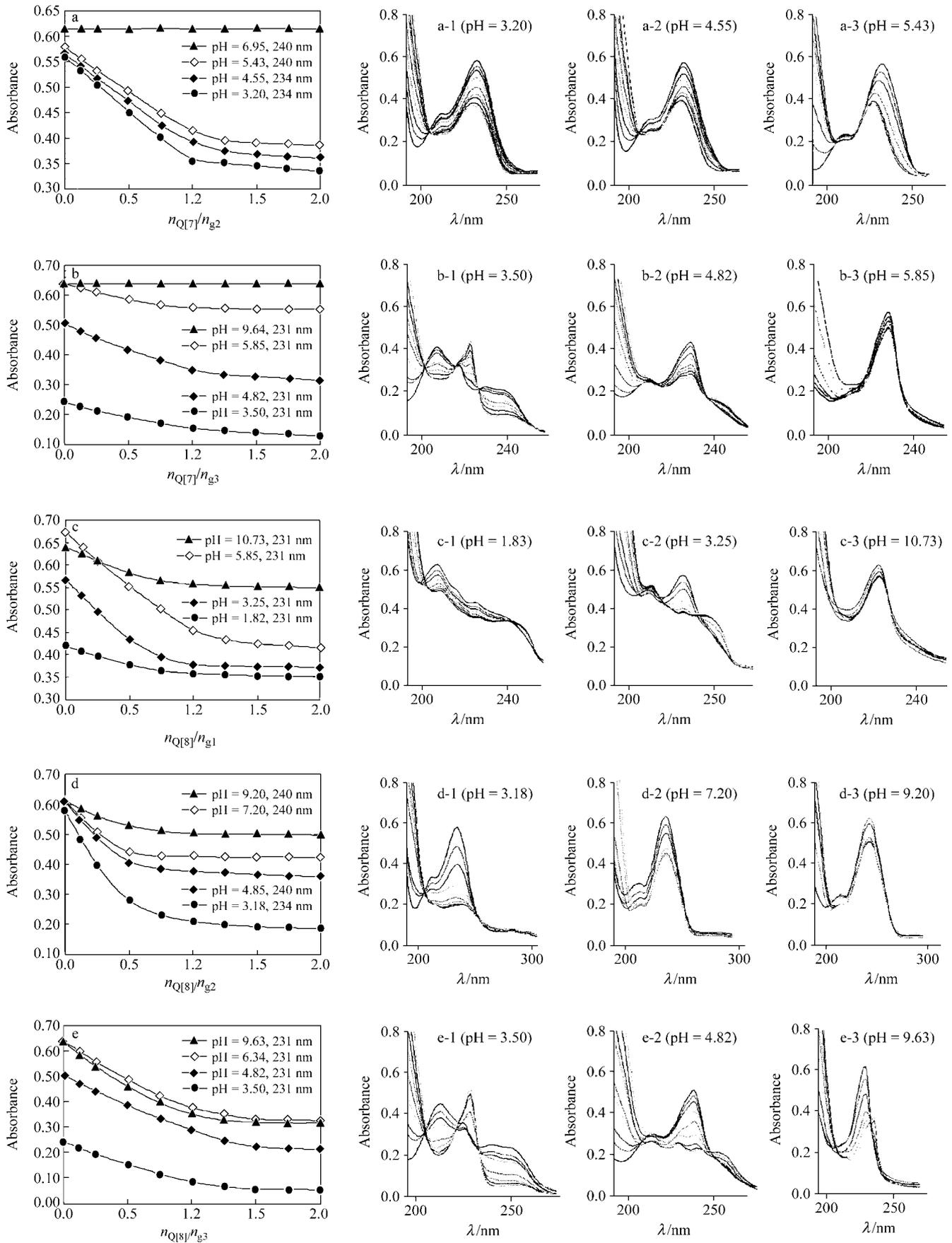


图 11 相关体系在不同 pH 条件下的 $A \sim n_{Q[n]}/n_g$ 关系曲线及相应的吸收光谱
 Figure 11 $A \sim n_{Q[n]}/n_g$ curves and absorbance spectra of the related systems at different pH

对应 $n_{Q[m]}/n_g=1$ 处. 除 Q[7]-g1 体系主客体发生端口作用, 相应吸收光谱以及吸光度变化不大, 体系的吸收光谱叠加图均可观察到明显的等吸收点, 说明 Q[7]-g2 (图 11a) 和 Q[7]-g3 (图 11b) 体系中仅存在主客体作用或脱离作用 2 种简单方式. 尽管吸收光谱随 pH 变化发生了明显变化, 但相应 $A \sim n_{Q[m]}/n_g$ 关系曲线幅度有所变化 (图 11a-1~3 和 11b-1~3).

在不同作用 pH 范围内, Q[8]-g2 体系的吸收光谱叠加图中可观察到等吸收点 (图 11d), 相应 $A \sim n_{Q[m]}/n_g$ 关系曲线转折点都对应 $n_{Q[m]}/n_g \approx 0.5$ 处, 说明在这样的条件下主客体为 1:2 的作用模式. 但 Q[8]-g1 及 Q[8]-g3 体系的吸收光谱叠加图中一般都观察不到明确的等吸收点, 如图 11c-1 及 11d-3 中等吸收点不断红移, 表明主客体作用情况随着体系主客体 $n_{Q[m]}/n_g$ 的改变而变化, 虽然相应 $A \sim n_{Q[m]}/n_g$ 关系曲线转折点对应 $n_{Q[m]}/n_g \approx 1$ 处, 这 2 个体系相互作用主客体的比例为 1:1, 但目前还不能确定主客体作用的结构特征. 另外, Q[8] 主客体体系的 $A \sim n_{Q[m]}/n_g$ 关系曲线的变化幅度随 pH 变化不尽相同, 在作用 pH 范围内, Q[8]-g1 体系在较低或较高的 pH 条件下, 其最大吸收波长下的 $A \sim n_{Q[m]}/n_g$ 关系曲线幅度变化较小 (图 11c-1 及 11c-3); Q[8]-g2 体系 $A \sim n_{Q[m]}/n_g$ 关系曲线幅度变化随 pH 增加而降低.

3 结论

以上紫外吸收光谱、荧光光谱以及 $^1\text{H NMR}$ 技术等实验结果表明: Q[7], Q[8] 都能与萘二胺异构体盐酸盐相互作用, 形成有效的包结配合物. 溶液的酸度以及竞争客体的存在都将明显地影响所形成的包结配合物的稳定性以及作用模式, 如当 pH 大于 6.0 时, Q[7] 与客体 g1, g2, g3 作用形成的包结配合物完全离解; 而 pH 大于 12.0 时, Q[8] 与客体作用形成的包结配合物才完全离解. 从这些包结配合物与 1,10-癸二胺或金刚烷胺盐酸盐的竞争反应来看, 被包结的 g1, g3 萘二胺异构体容易被所选

用的竞争客体所取代; g2 与 Q[8] 形成沉淀型包结配合物稳定性大, 当与上述竞争客体共存时, 只能实现部分取代.

实验结果表明, 瓜环作为新一类大环化合物有可能在水污染、环境污染, 尤其是微量有毒有机污染物的捕集、监测及控制等方面发挥作用. 本文所述 Q[7], Q[8] 与萘二胺异构体的相互作用可作为瓜环在水污染有机物的捕集、检测及控制等应用基础研究的一个实例.

References

- Freeman, W. A.; Mock, W. L.; Shih, N. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7367.
- Karcher, S.; Kornmuller, A.; Jekel, M. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **1999**, *27*(1), 38.
- Karcher, S.; Kornmuller, A.; Jekel, M. *Water Sci. Technol.* **1999**, *40*(4-5), 425.
- Karcher, S.; Kornmuller, A.; Jekel, M. *Water Res.* **2001**, *35*(14), 3309.
- Kornmuller, A.; Karcher, S.; Jekel, M. *Water Res.* **2001**, *35*(14), 3317.
- Kim, J.; Jung, I. S.; Kim, S. Y.; Lee, E.; Kang, J. K.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*(3), 540.
- Day, A. I.; Arnold, A. P. *WO 0068232*, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, *133*, 362775].
- Day, A. I.; Blanck, R. J.; Arnold, A. P.; Lorenzo, S.; Lewis, G. R.; Dance, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*(2), 275.
- Fu, H.-Y.; Xue, S.-F.; Mu, L.; Du, Y.; Zhu, Q.-J.; Tao, Z. *Sci. China, Ser. B: Chem.* **2005**, *48*(4), 305.
- Du, Y.; Xue, S.-F.; Mu, L.; Zhu, Q.-J.; Tao, Z.; Zhang, J.-X. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*(19), 1847.
(杜莹, 薛赛凤, 牟兰, 祝黔江, 陶朱, 张建新, 化学学报, **2005**, *63*(19), 1847.)
- Jiang, Y.-B.; Huang, X.-Z.; Cheng, G.-Z. *Chemistry* **1990**, *(9)*, 46.
(江云宝, 黄贤智, 陈国珍, 化学通报, **1990**, *(9)*, 46.)

(A0504309 ZHAO, C. H.; FAN, Y. Y.)