

• 研究论文 •

## 烷氧基苯基卟啉与环糊精的超分子体系研究

胡羽<sup>a</sup> 赵鸿斌<sup>\*,a,b</sup> 宁静恒<sup>c</sup> 宁满霞<sup>b</sup> 徐勇军<sup>b</sup>  
仇诗军<sup>a</sup> 廖俊旭<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>湘潭大学化学学院 湘潭 411105)

(<sup>b</sup>东莞理工学院化学生物工程系 东莞 523808)

(<sup>c</sup>长沙理工大学化学与环境工程学院 长沙 410076)

**摘要** 合成了5种非水溶性烷氧基苯基卟啉,以荧光光谱法、紫外可见分光光度法和<sup>1</sup>H NMR法研究了其与环糊精相互作用形成的超分子体系.并以荧光光谱法测定了超分子体系的包结常数和包结比,对其包结机理进行了初步研究.在此基础上,探讨了不同取代位置、不同链长的烷氧基对非水溶性烷氧基苯基卟啉与不同空腔直径的环糊精的超分子体系的影响.

**关键词** 烷氧基苯基卟啉; 环糊精; 超分子体系; 包结比; 包结常数

## Supramolecular System of Alkoxyphenylporphyrin with Cyclodextrins

HU, Yu<sup>a</sup> ZHAO, Hong-Bin<sup>\*,a,b</sup> NING, Jing-Heng<sup>c</sup> NING, Man-Xia<sup>b</sup> XU, Yong-Jun<sup>b</sup>  
QIU, Shi-Jun<sup>a</sup> LIAO, Jun-Xu<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

(<sup>b</sup> Faculty of Chemical Biotechnology, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808)

(<sup>c</sup> College of Chemistry and Environment Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076)

**Abstract** Water-unsolvable alkoxyphenylporphyrins were synthesized, and their supramolecular systems with cyclodextrins (CD) have been examined by means of UV-Vis, fluorescence spectrometry and <sup>1</sup>H NMR technique. The formation ratio and binding constants of the supramolecular systems were determined by fluorescence spectrometry and an elementary research on its mechanism was performed. The influence of different substituent positions and different lengths of the alkoxy chain on the supramolecular systems of the water-unsolvable alkoxyphenylporphyrin with CD of different cavity diameters was also discussed.

**Keywords** alkoxyphenylporphyrin; cyclodextrin; supramolecular system; formation ratio; binding constant

环糊精(Cyclodextrin, 简称CD)是由6个或6个以上葡萄糖单元通过1,4-糖苷键形成的大环化合物,其特殊结构使它内腔疏水而外墙亲水,可通过范德华力、疏水作用和氢键力等非共价键作用力与多种客体分子形成包合物(超分子体系),从而明显改善后者的状态、稳定性及溶解度等理化性质,在天然酶模拟<sup>[1]</sup>、医药<sup>[2]</sup>等方面有着广泛用途.

卟啉(porphyrin)是一类由四个吡咯环通过次甲基相连形成共轭骨架的大环化合物,在自然界的生命体(如细胞色素、叶绿素等)中广泛存在.它在生命体系中的催化氧化、太阳能贮存、氧的运输和贮存、免疫反应和蛋白质合成等许多生物化学过程中,都起着重要作用.

卟啉-CD超分子体系已有较多的研究,1990年Manka等<sup>[3]</sup>首次制备了四个苯基取代的卟啉与环糊精的

\* E-mail: zhaohbhanlf@163.com

Received January 7, 2008; revised April 24, 2008; accepted July 2, 2008.

湖南省自然科学基金(Nos. 07JJ6023, 04JJ40013)、广东省自然科学基金(No. 7007735)资助项目.

包合物, 为制备具有疏水卟啉中心且溶于水的仿生卟啉开辟了全新的途径. 随后人们对此开始了较为深入的机理研究, 并更为广泛地开展其应用研究. 2001 年 Yang 等<sup>[4]</sup>制备了  $\beta$ -CD 及烷基化  $\beta$ -CD 与四苯基卟啉(简称 TPP)的包合物, 从而建立了分析生物或临床样品中的非水溶性卟啉的方法. 2007 年 Qiu 等<sup>[5]</sup>将水溶性的阳离子型卟啉 TPPOC<sub>3</sub>Py 与  $\beta$ -CD 和 HP- $\beta$ -CD 在水溶液中形成超分子包合物, 并用紫外和核磁等对其进行了有效表征. 而 Kong 等<sup>[6]</sup>则将非水溶性卟啉 O-HTPP 分别与  $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD, TM- $\beta$ -CD, SBE- $\beta$ -CD, HP- $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD 组装成超分子包合物, 并用紫外和荧光进行了表征. 综上所述, 十几年来环糊精-卟啉超分子体系的研究呈现活跃态势, 但大都局限在单一包结物的制备、包结结构表征或单一性能的研究上, 对该超分子体系的包结机理、构效关系等方面的系统研究较少, 而且, 对主体分子的修饰绝大部分集中在  $\beta$ -CD 上<sup>[7-11]</sup>, 而对于客体分子卟啉环上的不同取代位置、不同链长的取代基对非水溶性卟啉与不同空腔直径的环糊精包结的影响的研究未见文献报道. 本文以荧光光谱法、紫外可见分光光度法和 <sup>1</sup>H NMR 法对 *meso*-四(对正丁烷氧基苯基)卟啉、*meso*-四(对乙烷氧基苯基)卟啉、*meso*-四(邻正丁烷氧基苯基)卟啉、*meso*-四(对羟基苯基)卟啉和 *meso*-四(间正戊烷氧基苯基)卟啉与  $\alpha$ -CD, 以及 *meso*-四(对正丁烷氧基苯基)卟啉与  $\beta$ -CD 和  $\gamma$ -CD 的超分子体系进行了研究. 探讨了不同取代位置、不同链长的烷氧基对非水溶性烷氧基苯基卟啉与不同空腔直径的环糊精的超分子体系的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

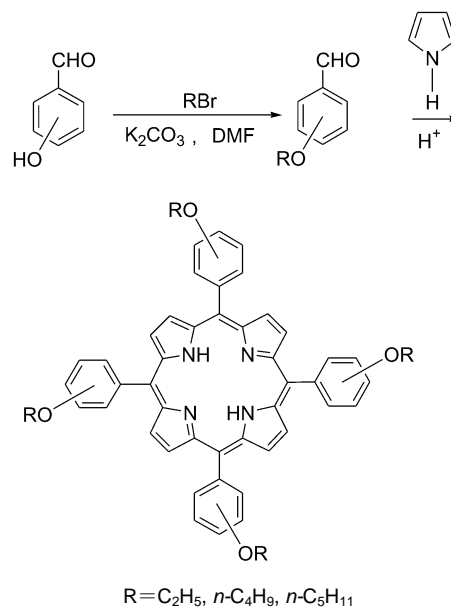
LS-55 型荧光仪(美国 PE 公司), Lambda25 型紫外可见分光光度计(美国 PE 公司), Avance 400 MHz 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司).  $5.09 \times 10^{-5}$  mol/L 的 *meso*-四(对正丁烷氧基苯基)卟啉[T(4-BOP)PH<sub>2</sub>](溶剂为 DMF)贮备液,  $5.16 \times 10^{-5}$  mol/L 的 *meso*-四(对乙烷氧基苯基)卟啉[T(4-EOP)PH<sub>2</sub>](溶剂为 DMF)贮备液,  $5.00 \times 10^{-5}$  mol/L 的 *meso*-四(间正戊烷氧基苯基)卟啉[T(3-POP)PH<sub>2</sub>](溶剂为 DMF)贮备液,  $5.11 \times 10^{-5}$  mol/L 的 *meso*-四(邻正丁烷氧基苯基)卟啉[T(2-BOP)PH<sub>2</sub>](溶剂为 DMF)贮备液,  $5.03 \times 10^{-5}$  mol/L 的 *meso*-四(对羟基苯基)卟啉(THPP)(溶剂为 DMF)贮备液, 放入冰箱避光保存备用. pH=7.4 的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 缓冲液(0.1 mol/L),  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L 的  $\alpha$ -CD,  $\gamma$ -CD(FLUKA 试剂公司),  $\beta$ -CD(上海化学试剂总厂)贮备液备用. 所用试剂均为市售分析纯试剂; 水为交换水再经石英蒸馏器蒸馏.

### 1.2 非水溶性烷氧基苯基卟啉与羟基卟啉的合成

*meso*-四(对羟基苯基)卟啉参照文献[12]合成. 将 0.02 mol 对羟基苯甲醛溶于 40 mL 丙酸中, 升温至 128 °C, 控温在 128~132 °C 之间滴加 1.45 mL(约 0.02 mol)新蒸的吡咯, 继续加热回流 1 h, 冷却至室温, 加入约 40 mL 无水乙醇, 再以冰盐浴继续冷却 10 h, 析出蓝色结晶. 抽滤, 用 1:1 (V:V)的丙酸和乙醇混合溶液洗涤 3 次, 再以氯仿洗 3 次, 抽干. 产品 80 °C 真空干燥 10 h.

烷氧基苯基卟啉参照文献[13~15]合成.

在 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 0.02 mol 烷氧基苯甲醛(参照文献[16, 17]合成), 40 mL 丙酸, 升温至 128 °C, 并控温在 128~132 °C 之间滴加 1.45 mL(约 0.02 mol)新蒸的吡咯, 加完后回流 1 h, 冷却至室温, 加入 40 mL 甲醇, 把反应瓶放置于冰箱中冷冻过夜, 最后析出大量的黑色粘稠固体, 在瓶壁上可看到紫色物质. 抽滤, 滤出物用甲醇洗涤, 真空干燥得粗产物. 把粗产物用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶解, 过中性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 柱, 用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 洗脱, 收集第一浓色带, 将其在水浴上蒸发浓缩. 浓缩液再过硅胶柱, 用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/石油醚(V:V=1:1)洗脱, 收集第一浓色带, 在水浴上蒸去溶剂. 再用石油醚/甲醇混合溶剂重结晶与冰盐浴长时间冷冻法得到紫红色晶体, 用硅胶板 [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/石油醚(V:V=1:1)] 层析进一步纯化得纯产物. 合成路线如 Scheme 1 所示.



Scheme 1

### 1.3 超分子体系研究的实验方法

移取 1 mL 烷氧基苯基卟啉(溶剂为 DMF)贮备液至 10 mL 容量瓶中, 加入 1 mL 的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 缓冲液(0.1 mol/L), 再分别加入不同量的环糊精溶液, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 放置 15 min 后, 在扣除背景

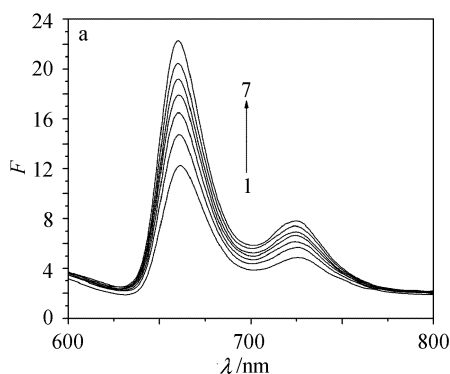
的情况下分别在紫外可见分光光度计和荧光光谱仪上进行测试。 $^1\text{H NMR}$  的测定所用溶剂为氘代 DMSO。

## 2 结果与讨论

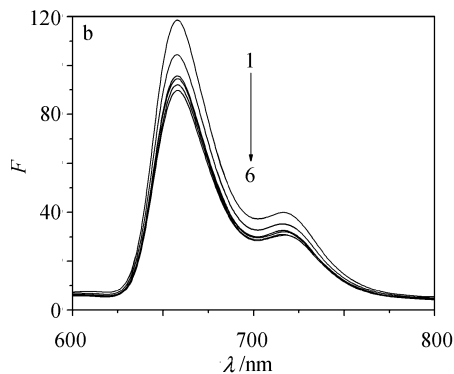
### 2.1 烷氧基苯基卟啉-CD 超分子体系的表征

#### 2.1.1 荧光光谱法

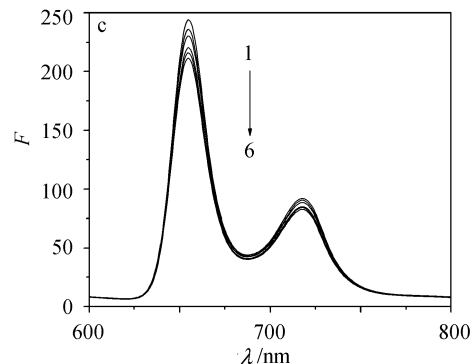
向 T(4-EOP)PH<sub>2</sub> 溶液中逐渐加入  $\alpha$ -CD, 其荧光光谱变化如图 1a 所示。由图 1a 可见, 随着  $\alpha$ -CD 浓度的不断增加, T(4-EOP)PH<sub>2</sub> 的荧光峰呈现显著增强的趋势, 这表明  $\alpha$ -CD 的空腔为客体分子 T(4-EOP)PH<sub>2</sub> 提供了一个疏水环境, 二者发生作用后导致卟啉分子的荧光增强。T(3-POP)PH<sub>2</sub>, T(4-BOP)PH<sub>2</sub>, T(2-BOP)PH<sub>2</sub>, THPP 与  $\alpha$ -CD, 以及 T(4-BOP)PH<sub>2</sub> 与  $\beta$ -CD,  $\gamma$ -CD 作用的荧光峰均随着 CD 的浓度增加而随之减弱或增强, 说明了以上卟啉与环糊精均发生了包结作用。图 1b, 1c, 1d, 1e 分别为 THPP, T(3-POP)PH<sub>2</sub>, T(2-BOP)PH<sub>2</sub> 和 T(4-BOP)PH<sub>2</sub> 与  $\alpha$ -CD 的荧光光谱图。



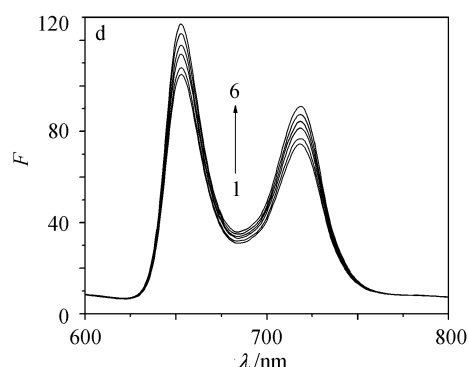
Fluorescence spectra of T(4-EOP)PH<sub>2</sub> ( $5.03 \times 10^{-6}$  mol/L) containing various concentration of  $\alpha$ -CD. The concentration of  $\alpha$ -CD: (1) 0; (2)  $1.17 \times 10^{-6}$ ; (3)  $2.34 \times 10^{-6}$ ; (4)  $3.51 \times 10^{-6}$ ; (5)  $4.68 \times 10^{-6}$ ; (6)  $5.85 \times 10^{-6}$ ; (7)  $7.02 \times 10^{-6}$ ; pH=7.4



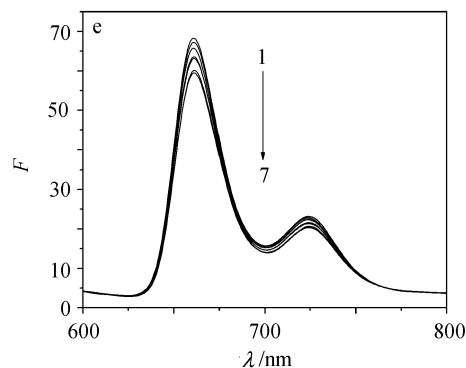
Fluorescence spectra of THPP ( $5 \times 10^{-6}$  mol/L) containing various concentration of  $\alpha$ -CD. The concentration of  $\alpha$ -CD: (1) 0; (2)  $1.00 \times 10^{-6}$ ; (3)  $2.00 \times 10^{-6}$ ; (4)  $4.00 \times 10^{-6}$ ; (5)  $8.98 \times 10^{-6}$ ; (6)  $1.35 \times 10^{-5}$  mol/L; pH=7.4



Fluorescence spectra of T(3-POP)PH<sub>2</sub> ( $5.00 \times 10^{-6}$  mol/L) containing various concentration of  $\alpha$ -CD. The concentration of  $\alpha$ -CD: (1) 0; (2)  $2.00 \times 10^{-6}$ ; (3)  $4.00 \times 10^{-6}$ ; (4)  $6.00 \times 10^{-6}$ ; (5)  $7.97 \times 10^{-6}$ ; (6)  $1.25 \times 10^{-6}$  mol/L; pH=7.4



Fluorescence spectra of T(2-BOP)PH<sub>2</sub> ( $5.11 \times 10^{-6}$  mol/L) containing various concentration of  $\alpha$ -CD. The concentration of  $\alpha$ -CD: (1) 0; (2)  $1.17 \times 10^{-6}$ ; (3)  $2.34 \times 10^{-6}$ ; (4)  $3.51 \times 10^{-6}$ ; (5)  $4.68 \times 10^{-6}$ ; (6)  $5.85 \times 10^{-6}$  mol/L; pH=7.4



Fluorescence spectra of T(4-BOP)PH<sub>2</sub> ( $5.09 \times 10^{-6}$  mol/L) containing various concentration of  $\alpha$ -CD. The concentration of  $\alpha$ -CD: (1) 0; (2)  $1.17 \times 10^{-6}$ ; (3)  $2.34 \times 10^{-6}$ ; (4)  $3.51 \times 10^{-6}$ ; (5)  $4.68 \times 10^{-6}$ ; (6)  $7.02 \times 10^{-6}$ ; (7)  $1.20 \times 10^{-5}$  mol/L; pH=7.4

**图 1** 烷氧基苯基卟啉与不同浓度  $\alpha$ -CD 的荧光光谱  
**Figure 1** Fluorescence spectra of alkoxyphenyl porphyrin containing various concentration of  $\alpha$ -CD

#### 2.1.2 $^1\text{H NMR}$ 法

图 2 是  $\alpha$ -CD 和  $\alpha$ -CD 与 T(4-EOP)PH<sub>2</sub> 包结物的  $^1\text{H NMR}$  谱, 表 1 是环糊精及其与烷氧基苯基卟啉和羟基卟啉作用构成的超分子化学体系的化学位移值。由表 1

数据可得知, 三种环糊精在与烷氧基苯基卟啉和羟基卟啉作用前后, 其环上各氢的化学位移值均有不同程度的变化. 从而证明了超分子化学体系的形成, 说明了这四种烷氧基苯基卟啉和羟基卟啉均与环糊精发生了不同程度的包结.

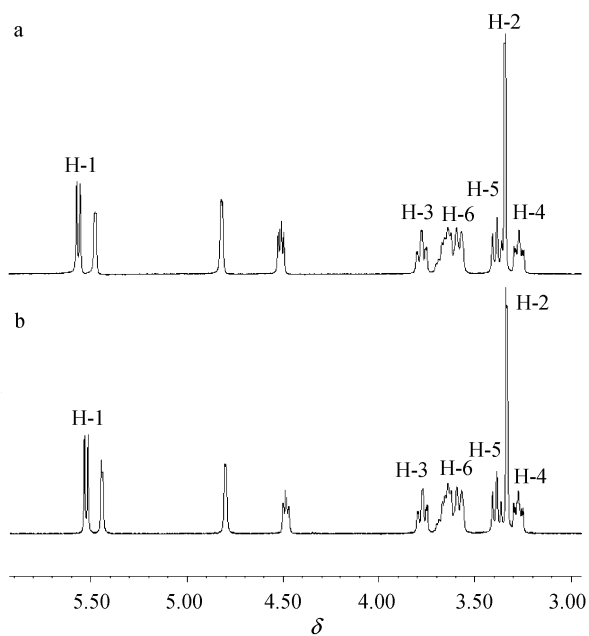


图2  $\alpha$ -CD (a)和 $\alpha$ -CD与T(4-EOP)PH<sub>2</sub>超分子体系(b)的核磁共振谱

Figure 2 <sup>1</sup>H NMR spectra of  $\alpha$ -CD (a) and supramolecular system of  $\alpha$ -CD and T(4-EOP)PH<sub>2</sub> (b)

### 2.1.3 紫外可见分光光度法

在 pH=7.4 的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 缓冲液中, 以上烷氧基苯基卟啉和羟基卟啉的溶液, 在加入环糊精后, 其紫外吸收峰均有不同程度的增强或减弱, 说明以上卟啉与环糊精均发生了包结作用. 图 3 为 T(4-EOP)PH<sub>2</sub> 与

$\alpha$ -CD 作用的紫外光谱图.

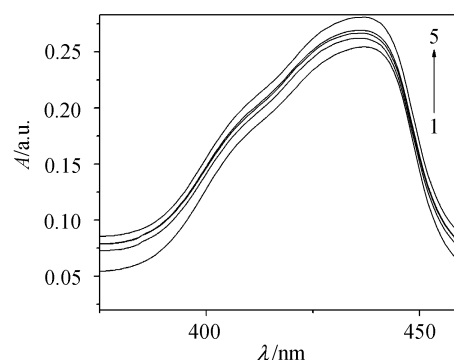


图3 T(4-EOP)PH<sub>2</sub> ( $5.16 \times 10^{-6}$  mol/L)与不同浓度 $\alpha$ -CD的紫外吸收光谱

Figure 3 UV absorption spectra of T(4-EOP)PH<sub>2</sub> ( $5.16 \times 10^{-6}$  mol/L) containing various concentration of  $\alpha$ -CD

The concentration of  $\alpha$ -CD: (1) 0; (2)  $2.34 \times 10^{-6}$ ; (3)  $4.00 \times 10^{-6}$ ; (4)  $4.68 \times 10^{-6}$ ; (5)  $5.85 \times 10^{-6}$  mol/L; pH=7.4

### 2.2 包结比和包结常数的确定

荧光光谱法是研究环糊精与客体分子作用的常用手段之一, 一般可用下式计算求其包结比和包结常数<sup>[18,19]</sup>.

$$\frac{1}{\Delta F_i} = \frac{1}{K\alpha[G]} \times \frac{1}{[CD]_i^n} + \frac{1}{\alpha[G]}$$

其中,  $\Delta F_i$  为 CD 浓度为零和 CD 浓度为  $[CD]_i$  时的荧光强度之差,  $\alpha$  在一定条件下是常数,  $n$  为包结比 ( $C_{CD}/C_{TTP}$ ),  $[CD]$  为环糊精的总浓度,  $[G]$  为卟啉的浓度,  $K$  为包结常数. 以  $1/\Delta F$  对  $1/[CD]^n$  作  $n$  取不同值时的线性方程, 选取线性最好时的  $n$  值, 确定包结比, 由直线的截距与斜率的比值计算出包结常数.

计算结果见表 2、表 3 和表 4.

表 1 环糊精及其与烷氧基苯基卟啉超分子体系的 <sup>1</sup>H NMR 化学位移值( $\delta$ )

Table 1 Chemical shifts ( $\delta$ ) of CDs and supramolecular system with alkoxyphenyl porphyrin

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
$\alpha$ -CD	5.519	3.346	3.770	3.275	3.409	3.638
$\alpha$ -CD 与 T(4-BOP)PH <sub>2</sub> 的包结物	5.518	3.353	3.780	3.271	3.414	3.638
$\alpha$ -CD 与 T(4-EOP)PH <sub>2</sub> 的包结物	5.518	3.344	3.778	3.284	3.418	3.631
$\alpha$ -CD 与 T(3-POP)PH <sub>2</sub> 的包结物	5.518	3.326	3.774	3.257	3.392	3.637
$\alpha$ -CD 与 T(2-BOP)PH <sub>2</sub> 的包结物	5.515	3.336	3.760	3.284	3.395	3.634
$\alpha$ -CD 与 THPP 的包结物	5.515	3.345	3.776	3.277	3.411	3.641
$\beta$ -CD	5.736	3.355	3.612	3.280	3.321	3.549
$\beta$ -CD 与 T(4-BOP)PH <sub>2</sub> 的包结物	5.747	3.380	3.618	3.307	3.357	3.554
$\gamma$ -CD	5.710	3.357	3.609	3.258	3.304	3.504
$\gamma$ -CD 与 T(4-BOP)PH <sub>2</sub> 的包结物	5.712	3.358	3.608	3.253	3.304	3.505

## 2.3 取代基位置、链长及环糊精空腔直径对超分子体系的影响

### 2.3.1 取代位置对包结的影响

用荧光光谱法计算了  $\alpha$ -CD 与三种取代基相同或相近但取代位置不同的烷氧基苯基卟啉作用的包结常数( $k$ )、相关性系数( $r$ )和包结比( $n$ ), 结果见表 2.

**表 2** 荧光光谱法计算  $\alpha$ -CD 与三种烷氧基苯基卟啉作用的包结常数( $k$ )、相关性系数( $r$ )和包结比( $n$ )

**Table 2** Binding constants ( $k$ ) and formation ratio ( $n$ ) of  $\alpha$ -CD with three kinds of alkoxyphenylporphyrin, correlation coefficient ( $r$ ) by fluorescence spectrometry

	T(4-BOP)PH <sub>2</sub>	T(2-BOP)PH <sub>2</sub>	T(3-POP)PH <sub>2</sub>
$k$	$5.79 \times 10^4$	$9.13 \times 10^{10}$	$2.16 \times 10^4$
$r$	0.9988	0.9994	0.9936
$n$	1 : 1	1 : 2	1 : 1

由表 2 可知, 在三种取代基相同或相近但取代位置不同的烷氧基苯基卟啉中, T(2-BOP)PH<sub>2</sub> 与  $\alpha$ -CD 的包结常数最大, T(4-BOP)PH<sub>2</sub> 次之, T(3-POP)PH<sub>2</sub> 最小. 其原因可能是, 邻位取代基的位置靠近卟吩环, 并伸向卟吩环平面的上下两侧, 在包结过程中其对  $\alpha$ -CD 的空间阻碍作用远不如对位和间位明显, 所以 T(2-BOP)PH<sub>2</sub> 与  $\alpha$ -CD 的包结常数最大. 对位取代基的位置在卟啉环外侧的苯基对位, 在包结过程中其摆动对包结的影响也不如间位明显, 所以 T(4-BOP)PH<sub>2</sub> 与  $\alpha$ -CD 的包结常数大于 T(3-POP)PH<sub>2</sub>.

### 2.3.2 取代基链长对包结的影响

用荧光光谱法计算了  $\alpha$ -CD 与三种取代位置相同但取代基链长不同的烷氧基苯基卟啉及羟基卟啉作用的包结常数( $k$ )、相关性系数( $r$ )和包结比( $n$ ), 结果见表 3.

**表 3** 荧光光谱法计算  $\alpha$ -CD 与三种烷氧基苯基卟啉作用的包结常数( $k$ )、相关性系数( $r$ )和包结比( $n$ )

**Table 3** Binding constants ( $k$ ) and formation ratio ( $n$ ) of  $\alpha$ -CD with three kinds of alkoxyphenylporphyrin, correlation coefficient ( $r$ ) by fluorescence spectrometry

	T(4-BOP)PH <sub>2</sub>	T(4-EOP)PH <sub>2</sub>	THPP
$k$	$5.79 \times 10^4$	$1.24 \times 10^5$	$1.07 \times 10^{12}$
$r$	0.9988	0.9979	0.9903
$n$	1 : 1	1 : 1	1 : 2

由表 3 可知, 在三种取代位置相同但取代基链长不同的烷氧基苯基卟啉与羟基卟啉中, 其与  $\alpha$ -CD 的包结常数大小顺序为: THPP > T(4-EOP)PH<sub>2</sub> > T(4-BOP)PH<sub>2</sub>. 其原因可能是对位取代基的摆动影响了  $\alpha$ -CD 分子与卟啉环的靠近, 从而对其与  $\alpha$ -CD 的包结产生了阻碍作用,

但是随着链长的变短, 这种阻碍作用也随之减弱, 而包结作用则随之增强.

### 2.3.3 环糊精空腔大小对包结的影响

用荧光光谱法计算了 T(4-BOP)PH<sub>2</sub> 与三种环糊精作用的包结常数( $k$ )、相关性系数( $r$ )和包结比( $n$ ), 结果见表 4.

**表 4** 荧光光谱法计算 T(4-BOP)PH<sub>2</sub> 与三种环糊精作用的包结常数( $k$ )、相关性系数( $r$ )和包结比( $n$ )

**Table 4** Binding constants ( $k$ ) and formation ratio ( $n$ ) of T(4-BOP)PH<sub>2</sub> with three kinds of CD, correlation coefficient ( $r$ ) by fluorescence spectrometry

	$\alpha$ -CD	$\beta$ -CD	$\gamma$ -CD
$k$	$5.79 \times 10^4$	$1.46 \times 10^4$	$1.97 \times 10^4$
$r$	0.9988	0.9905	0.9953
$n$	1 : 1	1 : 1	1 : 1

由表 4 可知, 在三种环糊精中  $\alpha$ -CD 与 T(4-BOP)PH<sub>2</sub> 的包结常数最大, 可能是因为  $\alpha$ -CD 的空腔能够更好地满足体积匹配, 被包客体分子的疏水性基团与疏水的 CD 空腔有最大程度的接触. 而  $\beta$ -CD 和  $\gamma$ -CD 的空腔较  $\alpha$ -CD 要大得多, 所以其与 T(4-BOP)PH<sub>2</sub> 的包结常数较  $\alpha$ -CD 要小.

## 3 结论

本文以荧光光谱法、紫外可见分光光度法和 <sup>1</sup>H NMR 法研究了烷氧基苯基卟啉与不同环糊精构成的超分子化学体系. 根据 <sup>1</sup>H NMR 化学位移值的变化, 证明了烷氧基苯基卟啉与环糊精均发生了不同程度的包结, 同时以紫外可见分光光度法和荧光光谱法证明了包结的存在. 以荧光光谱法计算出了包结比及包结常数, 研究了取代基位置、链长及环糊精空腔直径对超分子体系的影响, 比较了包结能力的大小, 对其包结机理进行了初步探讨. 在三种取代基相同或相近但取代位置不同的烷氧基苯基卟啉中, 其与环糊精包结常数大小顺序为: 邻位 > 对位 > 间位. 在三种取代位置相同但取代基链长不同的烷氧基苯基卟啉与羟基卟啉中, 链长越长其包结常数越小. 在 T(4-BOP)PH<sub>2</sub> 与三种环糊精的包结反应中,  $\alpha$ -CD 具有与 T(4-BOP)PH<sub>2</sub> 最佳匹配的空腔尺寸而比  $\beta$ -CD 和  $\gamma$ -CD 具有更强的包结能力.

## References

- 1 Liu, J.-Q.; Ning, Y.-G.; Shi, C.-B.; Luo, G.-M.; Yan, G.-L.; Shen, J.-C. *Chem. J. Chin. Univ.* **1998**, 19(9), 1446 (in Chinese).

- (刘俊秋, 宁云刚, 时成波, 罗贵民, 阎岗林, 沈家骢, 高等学校化学学报, **1998**, 19(9), 1446.)
- 2 Uekama, K.; Hirayama, F.; Irie, T. *Chem. Rev.* **1998**, 98(5), 2045.
- 3 Manka, J. S.; Lawrence, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112(6), 2440.
- 4 Yang, R.-H.; Wang, K.-M.; Xiao, D.; Yang, X.-H. *Spectrochim. Acta Part A* **2001**, 57(8), 1595.
- 5 Qiu, W.-G.; Li, Z.-F.; Bai, G.-M.; Meng, S.-N.; Dai, H.-X.; He, H. *Spectrochim. Acta Part A* **2007**, 66(5), 1189.
- 6 Kong, L.-H.; Guo, Y.-J.; Li, X.-X.; Pan, J.-H. *Spectrochim. Acta Part A* **2007**, 66(3), 594.
- 7 Wang, X.-P.; Pan, J.-H.; Shuang, S.-M. *Spectrochim. Acta Part A* **2001**, 57(14), 2755.
- 8 Yang, R.-H.; Li, K.-A.; Wang, K.-M.; Liu, F.; Li, N.; Zhao, F.-L. *Anal. Chim. Acta* **2002**, 469(2), 285.
- 9 Liu, Y.; Pan, J.-H.; Wei, Y.-L.; Zhang, Y. *Talanta* **2004**, 63(3), 581.
- 10 Yang, R.-H.; Li, K.-A.; Wang, K.-M.; Zhao, F.-L.; Li, N.; Liu, F. *Anal. Chem.* **2003**, 75(3), 612.
- 11 Nishiyabu, R.; Kano, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 24, 4985.
- 12 Shi, T.-S.; Liu, W.; Liu, G.-F.; Wang, X.-Q.; Wang, S.-Y. *Chin. J. Appl. Chem.* **1998**, 15(3), 73 (in Chinese).  
(师同顺, 柳巍, 刘国发, 王杏乔, 王世颖, 应用化学, **1998**, 15(3), 73.)
- 13 Xie, Q.-Y.; Zhao, H.-B.; Wang, X.-Y.; Luo, H.-A.; Qi, H.-R.; Peng, S.-M.; Gu, Z. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2004**, 20(11), 1309 (in Chinese).  
(谢琼玉, 赵鸿斌, 王霞瑜, 罗和安, 齐红蕊, 彭圣明, 顾峥, 无机化学学报, **2004**, 20(11), 1309.)
- 14 Zhao, H.-B.; Wang, X.-Y.; Chang, H.; Ning, J.-H.; Qi, H.-R.; Zhou, F.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, 27(7), 1198 (in Chinese).  
(赵鸿斌, 王霞瑜, 常慧, 宁静恒, 齐红蕊, 周伏辉, 高等学校化学学报, **2006**, 27(7), 1198.)
- 15 Zhao, H.-B.; Luo, H.-A.; He, J.-P.; Peng, S.-M.; Xie, Q.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64(4), 331 (in Chinese).  
(赵鸿斌, 罗和安, 贺江平, 彭圣明, 谢琼玉, 化学学报, **2006**, 64(4), 331.)
- 16 Zhao, H.-B.; Ning, J.-H.; Cai, J.; Zhou, J.-H.; Zhou, N.; Peng, S.-M. *Chem. Res.* **2001**, 12(1), 19 (in Chinese).  
(赵鸿斌, 宁静恒, 蔡剑, 周尽花, 周宁, 彭圣明, 化学研究, **2001**, 12(1), 19.)
- 17 Peng, S.-M.; Zhao, H.-B.; Xie, Q.-Y.; Qi, H.-R.; Huang, L. *Chem. Reag.* **2003**, 25(4), 241 (in Chinese).  
(彭圣明, 赵鸿斌, 谢琼玉, 齐红蕊, 黄靓, 化学试剂, **2003**, 25(4), 241.)
- 18 VanEtten, R. L.; Sebastian, J. F.; Clowes, G. A.; Bender, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89(13), 3242.
- 19 Sánchez, F. G.; Lopez, M. H.; Gómez, J. C. M. *Analyst* **1987**, 11(2), 1037.

(A0801072 QIN, X. Q.)