

荧光法研究 β -环糊精修饰的石墨烯对 α -萘酚及 β -萘酚的识别作用^①

王树辉, 黄玉明

三峡库区生态环境教育部重点实验室/西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 利用湿化学法成功合成了 β -环糊精(β -CD)修饰的石墨烯(β -CD-GNs), 探讨了其对水溶液中 α -萘酚及 β -萘酚的识别作用. 结果表明, 石墨烯功能化的 β -CD 能同时识别 α -萘酚及 β -萘酚, 导致其荧光猝灭; β -CD-GNs 对 α -萘酚的猝灭包括 α -萘酚进入 β -CD 内腔导致的猝灭及石墨烯与 α -萘酚间的 π - π 相互作用导致的猝灭, 而 β -CD-GNs 对 β -萘酚的猝灭主要是石墨烯与 β -萘酚间的 π - π 相互作用所致.

关键词: β -环糊精; 石墨烯; 萘酚; 分子识别

中图分类号: O657.3; X703

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2015)07-0129-04

萘酚是重要的化工原料, 毒性较强, 对皮肤黏膜有强烈的刺激作用, 易被皮肤吸收^[1]. 在萘酚的两种同系物中, α -萘酚是常用的精细化工中间体, 也是合成杀虫剂西维因的重要原料, 而 β -萘酚是一种重要的有机化工原料和染料中间体, 其毒性比 α -萘酚强, 可通过皮肤、呼吸道、消化道等途径引起全身中毒, 导致肾损伤、腹痛及循环系统病变等^[1-2]. 因此建立同时捕获 α -萘酚和 β -萘酚的分析探针有重要意义. β -环糊精(β -CD)是一种低聚糖, 它是由 6, 7 或 8 个葡萄糖组成的环形化合物, 具有疏水内腔和亲水表面, 能与各种有机物、无机物或生物客体分子形成主体-客体复合物^[3], 可用于分析物的选择性识别, 但是由于空间位阻效应, β -CD 对 α -萘酚与 β -萘酚的识别能力存在较大差异^[4-5], 因此不能完全同时识别 α -萘酚及 β -萘酚.

石墨烯是由 sp^2 杂化碳原子紧密堆积而成的蜂窝状晶格结构的一种新型碳材料, 有大的比表面积、良好的机械强度和独特的电化学性质^[6-7], 同时也是很好的荧光猝灭剂^[8]; 因此, 合成 β -CD 精修饰的石墨烯复合物, 可使 β -CD 精的水溶性显著提高; 另外可利用石墨烯的表面吸附作用实现对 α -萘酚及 β -萘酚的完全同时识别. 为此, 本文合成了 β -CD 精修饰的石墨烯, 用荧光法探讨了其对 α -萘酚及 β -萘酚的识别性能. 尽管已有 β -CD 与石墨烯^[3]、纳米粒子^[4]或多壁碳纳米管^[9]复合物用于捕获或选择性识别目标物的研究, 但未见 β -CD 与石墨烯复合物用于识别萘酚同系物的报道.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

F-7000 荧光光谱仪, TGL-20M 高速台式冷冻离心机. 石墨、硫酸、磷酸、 H_2O_2 、盐酸、乙醚、无水乙醇、 α -萘酚、 β -萘酚、 $KMnO_4$ 和 β -CD 均为分析纯. 萘酚标准溶液: 称取 2.883 4 g 萘酚溶于 200 mL 乙醇中, 得到 100 mmol/L 的储备液, 然后取 2.5 mL 于 250 mL 的容量瓶中用水定容得到 1 mmol/L

① 收稿日期: 2014-12-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(21277111).

作者简介: 王树辉(1988-), 女, 山东日照人, 硕士研究生, 主要从事发光分析的研究.

通信作者: 黄玉明, 教授, 博士研究生导师.

的使用液。

1.2 β -CD 精修饰的石墨烯(β -CD-GNs)的合成

按文献[10]的方法合成氧化石墨烯(GO): 将 1.2 g 石墨和 7.2 g KMnO_4 溶于硫酸和磷酸混合液 150 mL (9:1), 于 50 °C 水浴中搅拌 12 h, 冷至室温后, 将反应液倒入 160 mL 冰水中, 缓慢加入 1.2 mL 30% 的 H_2O_2 , 至溶液变为金黄色后静置、离心, 所得固体用水、HCl、乙醇及乙醚洗涤后置于 45 °C 真空干燥 12 h, 得到褐色固体, 即为 GO。按文献[3]的方法合成 β -CD-GNs: 分别称取 0.025 g GO 及 4 g β -CD 溶于 50 mL 水中, 超声分散后将上述溶液混合, 搅拌下加入 750 μL 氨水和 50 μL 联氨后置于 60 °C 水浴锅中反应 3.5 h, 得到黑色分散液, 高速离心后即得 β -CD-GNs。

1.3 荧光法研究 β -CD-GNs 对 α -萘酚及 β -萘酚的识别作用实验方法

取一定量的萘酚同系物与 β -CD-GNs 混合, 定容至 10 mL, 置于暗处 0.5 h 后进行荧光测定, α -萘酚的最大激发及发射波长分别为 340 nm 和 460 nm, β -萘酚的最大激发及发射波长分别为 297 nm 和 362 nm。激发及发射狭缝分别为 2.5 nm 和 5.0 nm, 光电倍增管电压为 700 V。

2 结果与讨论

2.1 β -CD-GNs 的表征

β -CD-GNs 的合成在碱性条件下进行, 此时 GO 被联氨还原成为石墨烯, 并与 β -CD 复合, 得到复合材料。图 1 为 GO 和 β -CD-GNs 的红外光谱表征结果, 可见, 在 GO 的红外光谱图中, 3 430, 1 720, 1 631, 1 052 cm^{-1} 处分别对应 O—H, C=O, C=C 和 C—O 的伸缩振动, 是 GO 的特征峰。当其与 β -CD 形成复合物后, 1 631 cm^{-1} 处的 C=C 峰增强且移动到 1 652 cm^{-1} 。另外, 在 578, 708, 756 以及 943 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 为环糊精中苯环的特征振动峰。在 1 550 cm^{-1} 处出现的峰为石墨烯中 C=C 的特征峰, 表明 GO 还原成了石墨烯, 且与 β -CD 形成复合物。另外, 1 156 cm^{-1} 处的 C—O—C/O—H 伸缩振动峰, 1 030 cm^{-1} 与 1 079 cm^{-1} 处的 C—O/C—C 峰, 2 925 cm^{-1} 处的 CH_2 峰, 1 652 cm^{-1} 处的 C=O 振动峰和 3 430 cm^{-1} 处的 O—H 振动峰明显增强, 这是由于 β -CD 结构中含有大量羧基与羟基所致。以上结果表明, 在碱性条件下 GO 被联氨还原成石墨烯, 再与 β -环糊精结合, 得到 β -CD-GNs。

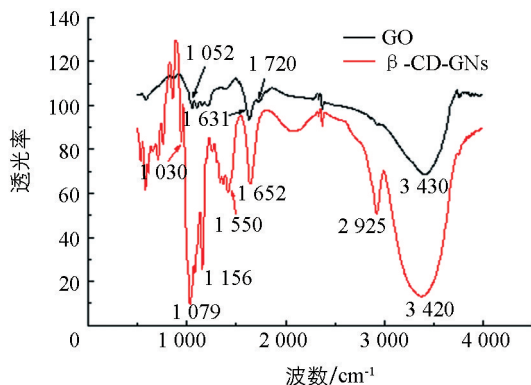


图 1 β -CD-GNs 与 GO 的红外光谱图

2.2 β -CD 对 α -萘酚和 β -萘酚的识别作用

图 2 所示为 β -CD 对 α -萘酚和 β -萘酚的识别作用结果。可见, β -CD 本身无荧光发射峰, α -萘酚的荧光强度(图 2(a))随 β -CD 质量浓度增加而降低, 而 β -CD 的加入却使 β -萘酚(图 2(b))的荧光强度略有增加, 说明 α -萘酚比 β -萘酚更容易进入 β -CD 的内腔, 因此 β -CD 可以差异性识别 α -萘酚与 β -萘酚, 并且 β -CD 对 α -萘酚的识别能力大于 β -萘酚, 这是由于空间位阻效应所致, 与文献报道结果一致^[5]; 以上结果表明, β -CD 不能同时完全识别 α -萘酚和 β -萘酚。

2.3 β -CD-GNs 对 α -萘酚和 β -萘酚的识别作用

图 3 为 β -CD-GNs, GO, β -CD 等不同材料对 α -萘酚和 β -萘酚同系物作用的荧光光谱。由图 3 可知, 类似于 β -CD, β -CD-GNs 及 GO 本身无荧光发射峰; 当它们分别与萘酚作用之后, 发现 GO 对 α -萘酚和 β -萘酚的荧光有微弱的猝灭作用, 相反 β -CD-GNs 对 α -萘酚及 β -萘酚同系物的荧光有显著的猝灭作用, 而且对 β -萘酚的荧光猝灭程度大于 α -萘酚, 这是由于 GO 被联氨还原成为石墨烯, 并与 β -CD 复合形成 β -CD-GNs 后, 使 β -CD 的水溶性大大提高, 因此提高了 β -CD 的分子识别能力。另外, 在与萘酚作用的过程中, β -CD 提供了识别萘酚所需的空腔, 由于萘酚同系物构型不同, 导致其空间位阻不一样, 萘酚同系物进入空腔的能力不同, 加之石墨烯是很好的荧光猝灭剂, 与萘酚同系物间存在 π - π 相互作用^[11], 一旦萘酚同系物靠近 β -CD-GNs, 其荧光即被猝灭; 以上结果表明, β -CD-GNs 对 α -萘酚的猝灭包括 α -萘酚进入 β -CD 内腔导

致的猝灭及石墨烯与 α -萘酚间的 π - π 相互作用导致的猝灭, 而 β -CD-GNs 对 β -萘酚的猝灭主要是石墨烯与 β -萘酚间的 π - π 相互作用所致.

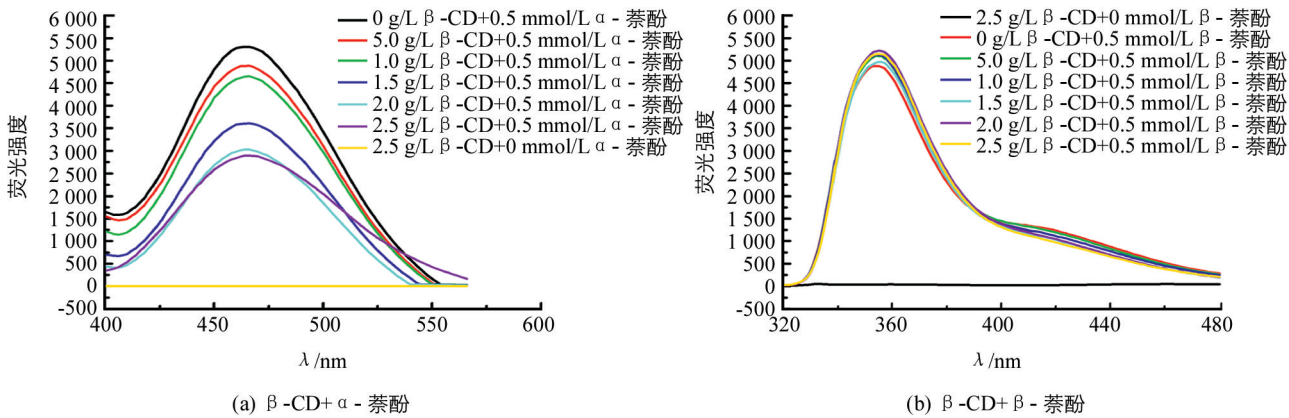


图 2 β -CD 质量浓度的影响

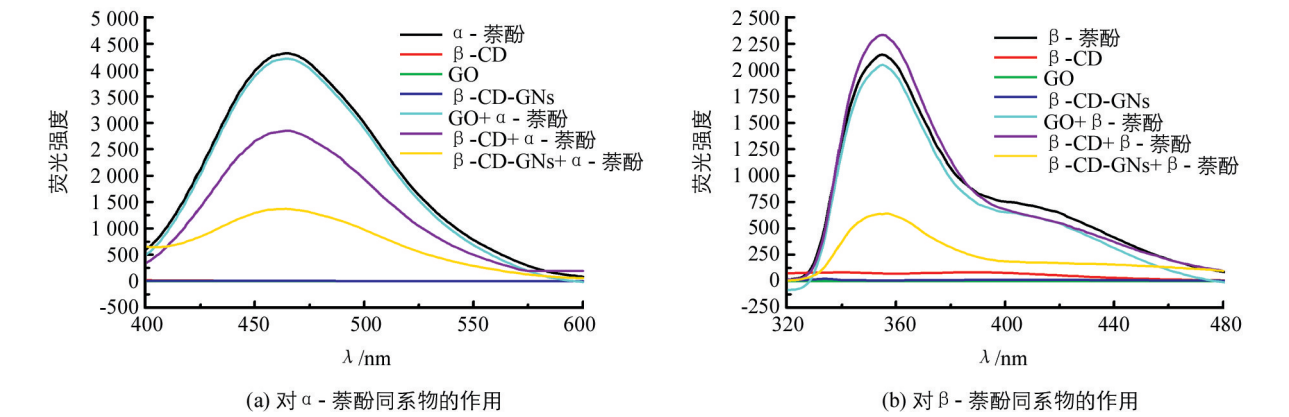
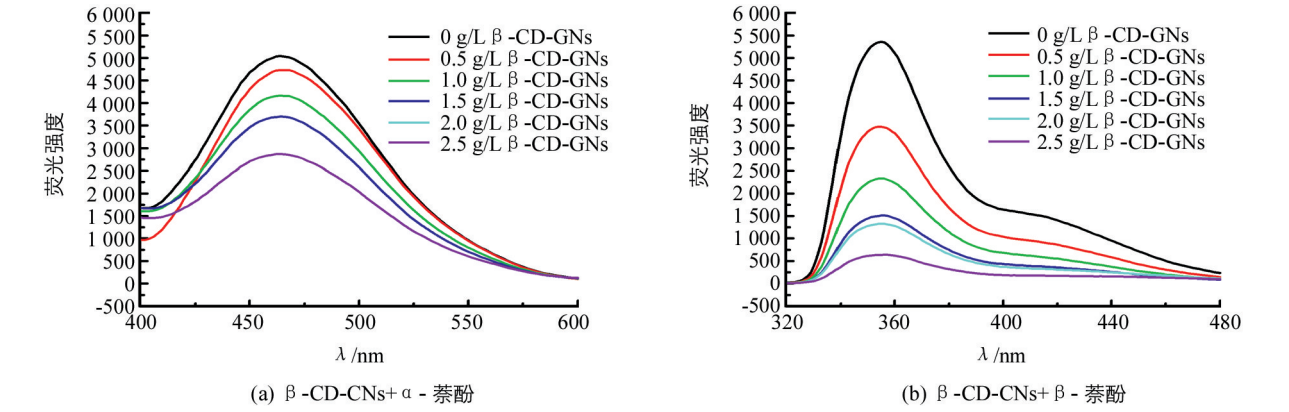


图 3 不同材料对 α -萘酚和 β -萘酚同系物作用的荧光光谱

进一步研究了 β -CD-GNs 质量浓度对 α -萘酚和 β -萘酚同系物荧光响应的影响, 结果见图 4. 可见, 随着 β -CD-GNs 质量浓度增加, 萘酚同系物的荧光强度降低, 当其质量浓度达到 2.5 g/L 时, 对 α -萘酚的荧光猝灭率为 43%, 但对 β -萘酚的荧光猝灭率达到 90% 左右, 表明 β -CD-GNs 可识别更低质量浓度的 β -萘酚.



α -萘酚及 β -萘酚质量浓度均为 0.5 mmol/L.

图 4 β -CD-GNs 质量浓度的影响

参考文献:

- [1] CROERA C, FERRARIO D, GRIBALDO L. In Vitro Toxicity of Naphthalene, 1-Naphthol, 2-Naphthol and 1, 4-Naphthoquinone on Human CFU-GM from Female and Male Cord Blood Donors [J]. *Toxicology in Vitro*, 2008, 22(6): 1555—1561.
- [2] STOHS S J, BAGCHI D. Naphthalene Toxicity and Antioxidant Nutrients [J]. *Toxicology*, 2001, 180(1): 97—105.
- [3] GUO Y, GUO S, REN J, et al. Cyclodextrin Functionalized Graphene Nanosheets with High Supramolecular Recognition Capability: Synthesis and Host-Guest Inclusion for Enhanced Electrochemical Performance [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 4001—4010.
- [4] LI Xiao-kun, LIU Dian-jun, WANG Zhen-xin. Highly Selective Recognition of Naphthol Isomers Based on the Fluorescence Dye-Incorporated SH- β -Cyclodextrin Functionalized Gold Nanoparticles [J]. *Biosens Bioelectron*, 2011, 26(5): 2329—2333.
- [5] REKHARSKY M V, INOUE Y. Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins [J]. *Chem Rev*, 1998, 98(5): 1875—1918.
- [6] SCHENIN F, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene [J]. *Nat Mater*, 2007, 6: 652—655.
- [7] HUANG Xiao, QI Xiao-ying, BOEY F, et al. Graphene-Based Composites [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(2): 666—686.
- [8] SWATHI R S, SEBASTIAN K L. Long Range Resonance Energy Transfer from a Dye Molecule to Graphene Has Dependence [J]. *J Chem Phys*, 2009, 130(8): 086101—1—086101—3.
- [9] SONG Xiao-jie, YANG Fan, WANG Xian-biao, et al. Preparation of β -Cyclodextrin-Modified Multi-Walled CNTs and Its Application in Capturing β -Naphthol from Wastewater [J]. *Micro & Nano Letters*, 2012, 7(9): 892—895.
- [10] DANIELA C M, DMITRY V K, JACOB M B, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806—4814.
- [11] ZHAO Gui-xia, JIANG Lang, HE Yu-dong, et al. Sulfonated Graphene for Persistent Aromatic Pollutant Management [J]. *Adv Mater*, 2011, 23(34): 3959—3963.

Recognition of α -Naphthol and β -Naphthol with β -Cyclodextrin Modified Graphene by Fluorometric Method

WANG Shu-hui, HUANG Yu-ming

*The Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environments, Ministry of Education, /
School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China*

Abstract: β -cyclodextrin-modified grapheme (β -CD-GNs) was successfully prepared using the wet chemical method and was used to recognize α -naphthol and β -naphthol in aqueous media. The experimental result suggested that β -CD-GNs could simultaneously recognize α -naphthol and β -naphthol, resulting the quenching of fluorescent naphthol homologues. The fluorescent quenching of α -naphthol by β -CD-GNs was due to inclusion of β -CD on α -naphthol and π - π interaction between α -naphthol and grapheme in β -CD-GNs. However, the fluorescent quenching of β -naphthol was mainly due to π - π interaction between β -naphthol and graphene in β -CD-GNs.

Key words: β -cyclodextrin; graphene; naphthol; molecular recognition

