

## 分子内扭转电荷转移的新荧光探针的研究

韦寿连 卢建忠 江云宝 许金钧\*

(国家教委材料和生命过程分析科学开放研究实验室厦门大学化学系 厦门 361005)

**摘要** 选用对二乙氨基苯甲酸钠(SDEAB)和对二甲氨基苯甲酸钠(SDMAB)作为分子内扭转电荷转移(TICT)荧光探针,表征了甲基修饰化所引起的 $\beta$ -CD空腔微环境的变化,得出环糊精的非极性空腔有利于对二烷基苯甲酸型分子的TICT态形成的结论.以甲醇的测定为例,展示了分子内扭转电荷转移作为荧光探针的分析应用.

**关键词** 分子内扭转电荷转移,对二乙氨基苯甲酸钠,对二甲氨基苯甲酸钠,甲基修饰化环糊精,甲醇测定

分子内扭转电荷转移(TICT)模型已成功地应用于解释含有以单键相联的电子给体与受体的有机分子的双重荧光发射<sup>[1]</sup>.即对应于正常激发态的短波长发射(b带)和对应于TICT态的长波长发射(a带).由于TICT激发态涉及一个完整的电荷转移,其偶极距远高于相应的基态.因此,TICT的荧光特性显示出对微环境性质的显著敏感性<sup>[2,3]</sup>.目前的研究主要集中于微环境的改变对TICT态的影响,诸如胶束的引入<sup>[4]</sup>,盐效应<sup>[5]</sup>和醇效应<sup>[3]</sup>以及它们对TICT的协同影响<sup>[6,7]</sup>.而利用TICT作为荧光探针来进行待测物的定量分析则未见报导.本文选用对二乙氨基苯甲酸钠(SDEAB)和对二甲氨基苯甲酸钠(SDMAB)作为TICT荧光探针,比较研究了它们在 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)和甲基化 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -MCD)中的TICT光谱.结果发现,与SDMAB相比,SDEAB能够更灵敏地探测甲基修饰化所引起的 $\beta$ -CD空腔微环境变化,并研究了其机理.以甲醇测定为例,展示了分子内扭转电荷转移作为荧光探针的分析应用.

## 1 实验

### 1.1 试剂

对二乙氨基苯甲酸和对二甲氨基苯甲酸系本实验室合成,所得固体以95%乙醇两次重结晶纯化,其结构经熔点和红外光谱确认. $\beta$ -CD为Fluca产品, $\beta$ -MCD系匈牙利Cyclolab提供.甲醇经重蒸馏,水为二次蒸馏水.其余试剂均为分析纯.

### 1.2 仪器

Hitachi 650-10S荧光光谱仪,激发波长为280 nm,激发单色器和发射单色器狭缝均为5 nm,光谱扫描速率为120 nm/min,1 cm石英池,全部实验于室温下进行.

\* 男,60岁,教授,博士生导师

收稿日期:1996-06-04,国家博士后基金和自然科学基金资助项目(29675018)

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\beta$ -CD 和 $\beta$ -MCD 中 SDMA B 和 SDEAB 的 TICT 荧光特性

图 1 和图 2 分别为 SDMA B 和 SDEAB 在  $\beta$ -CD 水溶液中的荧光光谱. 在纯水及  $\beta$ -CD 水溶液中均可观察到 SDEAB 和 SDMA B 的 TICT 典型的双重荧光发射. 而且在  $\beta$ -CD 中 b 峰和 a 峰均较纯水中的相应值高, 同时伴随着 b 带略蓝移, a 带显著蓝移, 意味着此时  $\beta$ -CD 的存在保护了 SDEAB 和 SDMA B 的激发态. 我们认为可能的机理类似于  $\alpha$ -CD 微环境有利于 SDMA B 中的 TICT 态的形成<sup>[8]</sup>, SDEAB 和 SDMA B 的强极性的羧基与  $\beta$ -CD 上的羟基或水分子上的羟基或两者形成氢键, SDEAB 和 SDMA B 分子与  $\beta$ -CD 形成了包络物而处于  $\beta$ -CD 的非极性空腔中, 从而促进了 TICT 态的形成, 导致谱带蓝移, 荧光强度显著增强, 即可得出环糊精空腔的非极性微环境有利于该类分子的 TICT 态的形成的假设. 这与对二甲氨基苯甲腈和某些香豆素在有机溶剂<sup>[3]</sup>和环糊精介质<sup>[9]</sup>中的 TICT 行为不同, 在其中非极性微环境不利于 TICT 态的形成.

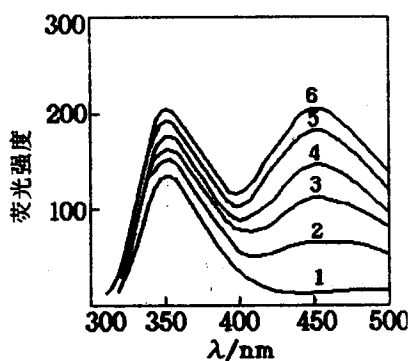


图 1  $\beta$ -CD 水溶液中 SDMA B 的荧光光谱  
SDMA B 的浓度为  $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  
 $\beta$ -CD 的浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ): 1—0; 2— $1.0 \times 10^{-4}$ ;  
3— $5.0 \times 10^{-4}$ ; 4— $1.2 \times 10^{-3}$ ;  
5— $2.0 \times 10^{-3}$ ; 6— $3.0 \times 10^{-3}$

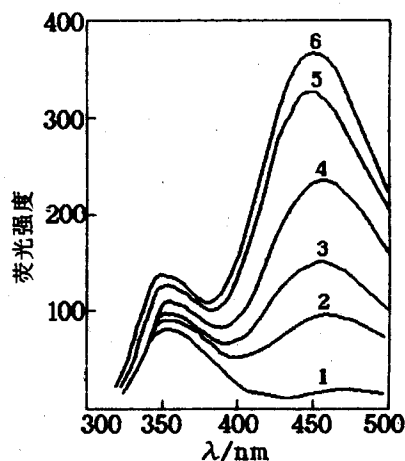


图 2  $\beta$ -CD 水溶液中 SDEAB 的荧光光谱  
SDEAB 的浓度为  $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  
 $\beta$ -CD 的浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ): 1—0; 2— $1.0 \times 10^{-4}$ ;  
3— $2.0 \times 10^{-4}$ ; 4— $5.0 \times 10^{-4}$ ;  
5— $1.5 \times 10^{-3}$ ; 6— $2.0 \times 10^{-3}$

为了进一步验证上述假设, 我们将  $\beta$ -CD 上的羟基部分甲基化, 以使  $\beta$ -CD 非极性空腔的极性更低, 根据上述假设, SDEAB 和 SDMA B 分子在  $\beta$ -MCD 中的 TICT 态均应强于它们在  $\beta$ -CD 中的 TICT 态, 图 3 和图 4 清楚地说明了这一点, 从而得出环糊精的非极性空腔有利于对二烷氨基苯甲酸型分子的 TICT 态形成的结论.

图 1~4 可以发现, 在相同的  $\beta$ -CD 或  $\beta$ -MCD 浓度下, SDEAB 分子 TICT 峰都强于 SDMA B 分子. 我们推测这可能是由于乙基的疏水性强于甲基的疏水性, 根据相似相容原则, SDEAB 分子与  $\beta$ -CD 非极性空腔的亲合性势必强于 SDMA B 与  $\beta$ -CD 非极性空腔的亲合性, 从而导致 SDEAB 分子 TICT 峰的显著增强.

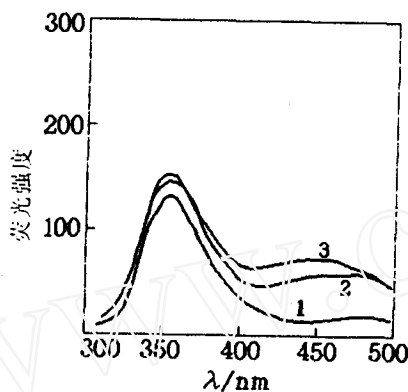


图3 不同环糊精水溶液中 SDMA 的荧光光谱  
SDMA 浓度为  $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  
环糊精浓度均为  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  
1—水溶液; 2— $\beta$ -CD; 3— $\beta$ -MCD

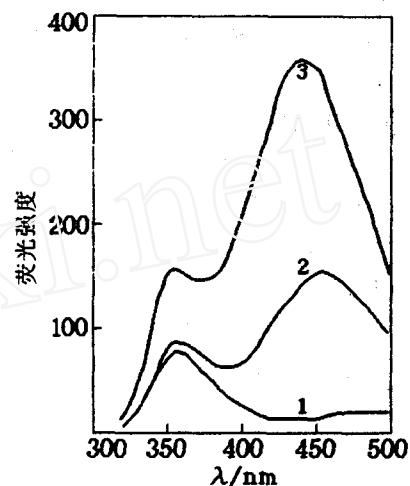


图4 不同环糊精水溶液中 SDEAB 的荧光光谱  
SDEAB 浓度为  $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  
环糊精浓度均为  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  
1—水溶液; 2— $\beta$ -CD; 3— $\beta$ -MCD

### 2.2 SDEAB 和 SDMA 分子的荧光光谱与 $\beta$ -CD 或 $\beta$ -MCD 浓度的关系

图 5 显示了 SDEAB 和 SDMA 分子在  $\beta$ -CD 和  $\beta$ -MCD 中的 TICT 态荧光强度 ( $I_a$ ) 与正常激发态的荧光强度 ( $I_b$ ) 之比  $I_a/I_b$  随环糊精浓度的变化曲线. 从图中可以发现, 随着  $\beta$ -CD 或  $\beta$ -MCD 浓度的增大, 所形成的包络物越多, 因而 TICT 态越强,  $I_a/I_b$  比值越大, 平台表示此时溶液中所有的客体分子均已形成了包络物, 环糊精浓度的进一步增加已不再生成新的包络物. 其中 SDEAB 分子能够更敏感地识别  $\beta$ -CD 和  $\beta$ -MCD 微环境的差别, 这是因为 SDEAB 分子与环糊精空腔的亲合性强于 SDMA 与其的亲合性, 导致 SDEAB 较 SDMA 能够更灵敏地监测甲基修饰化所引起的  $\beta$ -CD 空腔微环境的变化. 因此 SDEAB 分子是一个更好的识别微环境变化的 TICT 荧光探针.

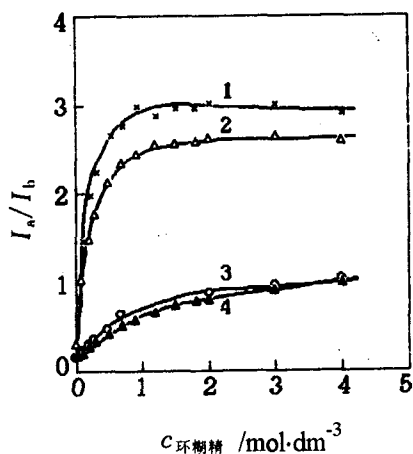


图5 SDEAB 和 SDMA 荧光光谱的  $I_a/I_b$  与环糊精浓度的关系  
1—SDEAB- $\beta$ -MCD; 2—SDEAB- $\beta$ -CD;  
3—SDMA- $\beta$ -MCD; 4—SDMA- $\beta$ -CD

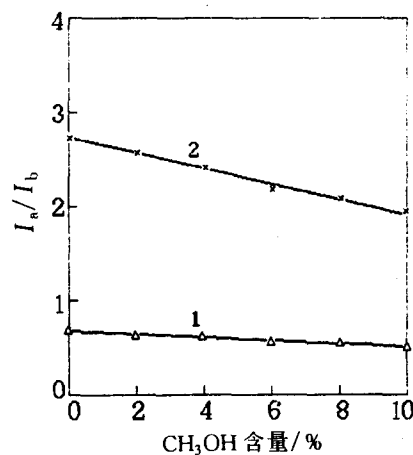


图6 甲醇工作曲线  
1—SDMA- $\beta$ -MCD 体系;  
2—SDEAB- $\beta$ -MCD 体系

### 2.3 分子内扭转电荷转移用于甲醇的定量分析

图6绘制了SDEAB- $\beta$ -MCD和SDMAB- $\beta$ -MCD两种TICT荧光探针的 $I_a/I_b$ 随甲醇含量的变化曲线。

从图上可以发现,随着水中甲醇含量的增加,两种探针的 $I_a/I_b$ 线性降低,据此可进行甲醇的定量分析.其可能的机理是由于甲醇的加入填充了 $\beta$ -CD内腔的空间,限制了分子内键的扭转,导致 $I_a$ 下降, $I_b$ 略有升高,净结果 $I_a/I_b$ 下降.采用双波长测定,大大减小了光源强度波动的影响.回归方程分别为:SDEAB- $\beta$ -MCD体系, $I_a/I_b = 2.737 - 0.082[\text{CH}_3\text{OH}]$ ,SDMAB- $\beta$ -MCD体系, $I_a/I_b = 0.677 - 0.018[\text{CH}_3\text{OH}]$ ,相关系数分别为0.996和0.992.检测限分别为0.04%和0.1%.目前该法已成功应用于合成甲醇水样中甲醇含量分析,所得结果与加入值吻合.有关实际样品的分析仍在进一步研究中.

### References

- 1 W. Rettig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 971.
- 2 Jiang, Y. B., Huang, X. Zh., *Science in China (Series B)*, **1993**, *23*, 71 (in Chinese).
- 3 Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarzuk, D. J. Cowley, W. Baumann, *Nouv. J. Chim.*, **1979**, *3*, 443.
- 4 Jiang, Y. B., Xu, J. G., Huang, X. Z., *Acta Chimica Sinica*, **1993**, *51*, 748 (in Chinese).
- 5 Jiang, Y. B., Wang, X. J., *Chinese Science Bulletin*, **1994**, *39*, 799 (in Chinese).
- 6 Jiang, Y. B., Wang, X. J., *Acta Physico-Chimica Sinica*, **1994**, *10*, 856 (in Chinese).
- 7 K. Rotkiewicz, G. J. Kohler, *J. Lumin.*, **1987**, *37*, 219.
- 8 Y. B. Jiang, *Appl. Spectrosc.*, **1994**, *48*, 1169.
- 9 A. Nag, R. Dutta, N. Chattopadhyay, K. Bhattacharyya, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *157*, 83.

## Study of Novel Fluorescent Probes Using Twisted Intramolecular Charge Transfer

WEI Shou-Lian LU Jian-Zhong JIANG Yun-Bao XU Jin-Gou\*

(The Research Laboratory of SEDC of Analytical Science for Material and Life Chemistry, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

**Abstract** The change in cave micro-environment of  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) caused by methylation was investigated by using the twisted intramolecular charge transfer (TICT) of sodium diethylaminobenzoate (SDEAB) and sodium dimethylaminobenzoate (SDMAB) as fluorescent probes. The results indicate that the nonpolar  $\beta$ -CD cavity favors the formation of the TICT state of dialkylaminobenzoic acid-type molecules. It was demonstrated that the TICT fluorescence of SDEAB (or SDMAB)- $\beta$ -MCD (methylated  $\beta$ -cyclodextrin) system could be used to detect methanol in aqueous solution.

**Keywords** twisted intramolecular charge transfer, sodium *p*-*N,N*-diethylaminobenzoate, sodium *p*-*N,N*-dimethylaminobenzoate, methylated  $\beta$ -cyclodextrin, determination of methanol