

[研究简报]

分子内电荷转移双重荧光体识别阴离子研究

吴芳英^{1,2}, 张焯¹, 江云宝¹

(1. 厦门大学化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005;

2. 南昌大学化学系, 南昌 330047)

关键词 阴离子识别; 氢键; 对二甲氨基苯甲酰胺, 分子内电荷转移; 双重荧光

中图分类号 O657

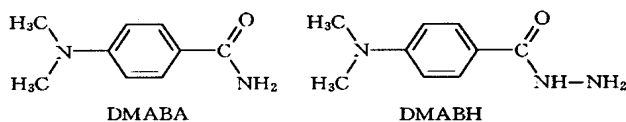
文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2003)11-1990-03

设计合成阴离子受体是近年来超分子化学中一个颇为活跃的研究领域^[1-7]。其中荧光法以其高灵敏度和高选择性等特点使发光受体的设计合成备受关注^[6,7]。

分子内电荷转移(Intramolecular charge transfer, ICT)原理已被成功地用于构筑阳离子荧光传感体系^[8], 但将其应用于阴离子识别的研究尚鲜见报道^[9-12]。本文设计合成了 ICT 荧光体——对二甲氨基苯甲酰胺(DMABH, 结构见 Scheme 1), 研

究了 DMABH 与阴离子如 HSO_4^- , AcO^- , H_2PO_4^- , ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- 和 Br^- 等结合后的光物理性质, 并通过与对二甲氨基苯甲酰胺



Scheme 1 The structures of an ion receptors

(DMABA, 结构见 Scheme 1)的阴离子识别行为比较, 揭示了主体分子与阴离子的作用机理, 为设计合成新型 ICT 双重荧光型阴离子识别受体提供了实验依据

1 实验部分

DMABH 由对二甲氨基苯甲酸甲酯与水合肼反应制得, $^1\text{H NMR}$ 谱在 Varian Unity⁺ 500 MHz 核磁共振波谱仪上测得: $\delta(\text{DM SO}-d_6, \text{TM S})$: 2.95 [6H, s, N(CH₃)₂], 4.33 (2H, NH₂, s), 6.68 (2H, d, $J = 9 \text{ Hz}$, ArH), 7.66 (2H, d, $J = 9 \text{ Hz}$, ArH), 9.36 (1H, s, NH). 阴离子均为四丁基铵盐, 由氢氧化四丁基铵中和相应的酸制得。溶剂重新蒸馏后经检验无荧光杂质。校正荧光光谱在日立 F-4500 荧光光谱仪上测定, 激发和发射单色器狭缝均为 5.0 nm, 扫描速率为 240 nm/min, 吸收光谱在 Beckman DU-7400 或 Varian Cary-300 吸收光谱仪上测定

2 结果与讨论

DMABH 在乙腈中产生典型的 ICT 双重荧光, 即位于 500 nm 的 CT 荧光和 382 nm 的 LE (Locally excited state) 荧光(图 1)。DMABH 与 DMABA^[11,13] 的吸收光谱相近, 但 CT 和 LE 发射峰分别红移了 20 和 32 nm, 总荧光量子产率降低约 3 倍, CT 与 LE 荧光强度比也明显降低(表 1), 表明 DMABH 中胍基(-NHNH₂)的引入对分子的基态影响不大, 但可能降低了激发态的能量, 提高了非辐射跃迁几率

Table 1 Spectral parameters of DMABA and DMABH in acetonitrile

Fluorophore	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{E}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{CT}}/\text{nm}$	$I_{\text{CT}}/I_{\text{LE}}$	Φ
DMABA	298	1.93×10^4	350	480	3.65	0.0365
DMABH	296	2.25×10^4	382	500	2.41	0.0111

考察了乙腈中阴离子如 HSO_4^- , AcO^- , H_2PO_4^- , ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- 和 Br^- (均为四丁基铵盐)对

收稿日期: 2002-11-19

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20175020)、福建省自然科学基金重点课题(批准号: D0220001)、教育部优秀青年教师奖励计划(2001年)和德国大众基金(批准号: I/77072)资助

联系人简介: 江云宝(1963年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事荧光光谱分析法研究

DMABH 荧光光谱的影响, 结果表明, 含氧阴离子可使 DMABH 荧光产生不同程度的猝灭。图 1 为乙腈溶液中 DMABH 荧光光谱随 HSO_4^- 浓度的变化轨迹。可见, 随着 HSO_4^- 浓度的提高, DMABH 的荧光被猝灭, 猝灭行为符合 Stern-Volmer 理论。其它阴离子则几乎无影响。由 Stern-Volmer 方程计算出阴离子对 DMABH 的荧光猝灭常数 $[K_{sv}/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L})]$ 分别为 3.4×10^4 (HSO_4^-), 54 (H_2PO_4^-), 26 (AcO^-), 0 (ClO_4^- , NO_3^- , Br^- , Cl^-), 表明 DMABH 对 HSO_4^- 具有较高的识别选择性。

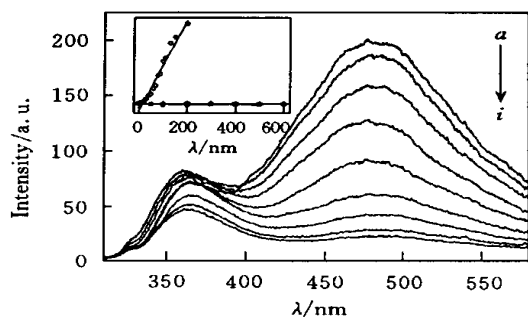


Fig 1 DMABH fluorescence spectra in the presence of HSO_4^-

$10^4 c(\text{HSO}_4^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: a 0; b 0.1; c 0.3; d 0.5; e 0.7; f 0.9; g 1.1; h 1.5; i 2.0 $c(\text{DMABH})$: $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. Inset shows the Stern-Volmer quenching plots

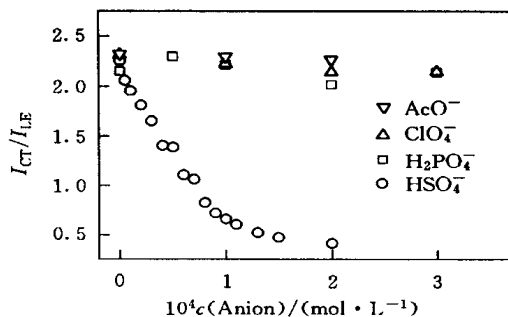


Fig 2 Plots of the CT to LE fluorescence intensity ratios of DMABH against anion concentrations

$c(\text{DMABH}) = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

应当指出的是, DMABH 的双重荧光对 HSO_4^- 的响应在 HSO_4^- 浓度低时与 DMABA 类似, 即 LE 带的变化较小, 而 CT 带变化显著, 但在较高的 HSO_4^- 浓度范围内, LE 带的猝灭速率比低浓度时明显增大, 而在 DMABA 体系中并未观察到 LE 发射有显著变化^[11], 这表明不同浓度的 HSO_4^- 存在时, 影响主体分子发光的机理可能不同。我们认为, 低浓度时主体分子与 HSO_4^- 形成氢键配合物, 而高浓度时则可能使主体分子的 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 基团或脒基末端 $-\text{NH}_2$ 质子化。图 2 为 DMABH 在乙腈中 CT 带和 LE 带的峰强度比值随阴离子浓度的变化曲线, 可见主体分子对 HSO_4^- 识别具有较高的选择性。利用荧光强度比值法研究主-客体配合物的作用机理, 既可利用荧光法的高灵敏度, 又可有效地消除激发光源的稳定性对荧光强度的影响及仪器波动对测定的影响, 有利于对生物大分子样品的分析。

为进一步阐明 DMABH 与阴离子的作用机理, 研究了阴离子存在下 DMABH 吸收光谱的变化 (图 3)。乙腈中 DMABH 的最大吸收峰位于 296 nm, HSO_4^- 的加入使其最大吸收波长逐渐红移至 317 nm, 并分别在 305, 247 和 230 nm 处出现 3 个等吸收点 [图 3(A)], 表明形成了氢键配合物; 但进一步增大 HSO_4^- 浓度, 吸收光谱形状和位置基本不变, 吸光度值降低, 并在 268 和 358 nm 处出现 2 个等吸收点 [图 3(B)]。说明不同浓度的 HSO_4^- 与主体分子的作用机理有所不同, 低浓度时主体分子与 HSO_4^- 形成氢键配合物, 而高浓度时主体分子可能被质子化。

核磁共振研究表明, 主体分子中 $-\text{NH}$ 质子的化学位移在等摩尔 HSO_4^- 存在时向低场移动, 且信

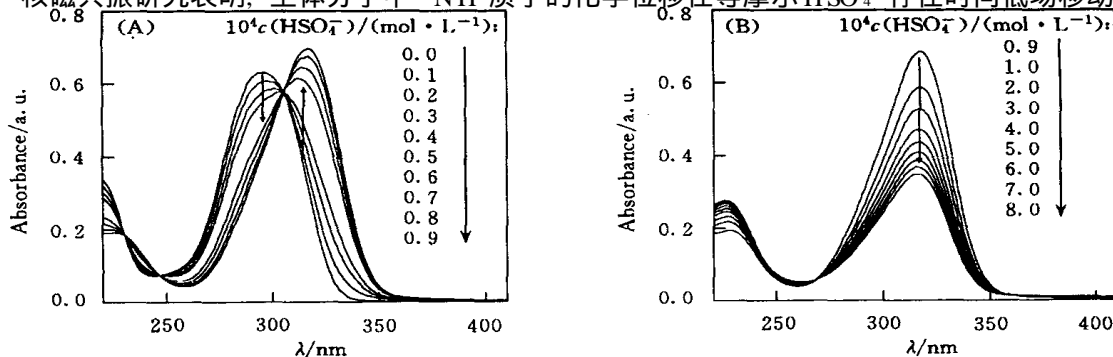


Fig 3 Absorption spectra of DMABH in acetonitrile in the presence of HSO_4^-

$c(\text{DMABH}) = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

号变宽, 强度减弱, 为主体分子与阴离子间氢键作用提供了直接证据, 而—N(CH₃)₂ 中甲基质子的化学位移变化甚微($\Delta\delta=0.02$), 表明质子化可能发生在胍基末端—NH₂ 上。相同条件下, 对二甲氨基苯甲腈的吸收光谱和荧光光谱几乎不受 HSO₄⁻ 影响, 表明在 DMABH 和 DMABA 中酰胺基为阴离子的识别位点, 并且在此 HSO₄⁻ 浓度范围内, 主体分子中二甲氨基未被质子化。非线性拟合 296 nm 处的吸光度值随阴离子浓度的变化曲线^[14], 得到 DMABH 与阴离子的结合常数 $K_{\text{ass}}(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L})$ 分别为 1.43×10^4 (HSO₄⁻), 709 (H₂PO₄⁻), 0 (AcO⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 和 Br⁻), 这一结果与猝灭常数数值相吻合。HSO₄⁻ 和 H₂PO₄⁻ 均可与酰胺基形成环状氢键, 而 AcO⁻ 则不匹配, 因此主体分子与客体分子的空间构型匹配是影响分子识别的一个重要因素, 这可为设计识别阴离子的新型 ICT 荧光体提供一定的依据。

参 考 文 献

- [1] Schmidtchen F. P., Berger M. Chem. Rev. [J], 1997, **97**: 1609—1646
- [2] Gale P. A. Coord. Chem. Rev. [J], 2001, **213**: 79—128
- [3] Beer P. D., Gale P. A. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2001, **40**: 487—561
- [4] LU Guo-Yuan (陆国元), LI Qian (李倩), SONG Cheng (宋诚) *et al.* Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 1997, **18**(2): 234—237
- [5] Reynes O., Gulon T., Moutet J. C. *et al.* J. Org. Chem. [J], 2002, **656**: 116—119
- [6] Gunnlaugsson T., Davis A. P., Glynn K. Chem. Commun. [J], 2001, 2556—2557
- [7] Mizukami S., Nagano T., Urano Y. *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**: 3920—3925
- [8] Malval P., Lapouyade R. Helv. Chim. Acta [J], 2001, **84**: 2439—2451
- [9] Wu F. Y., Ma L. H., Jiang Y. B. Anal. Sci. [J], 2001, **17**(Suppl): 1401—1403
- [10] Wu F. Y., Li Z., Wen Z. C. *et al.* Org. Lett. [J], 2002, **4**: 3203—3205
- [11] Wu F. Y., Jiang Y. B. Chem. Phys. Lett. [J], 2002, **335**: 438—444
- [12] Kobiro K., Inou Y. J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 421—427
- [13] Braun D., Rettig W., Demond S. *et al.* J. Phys. Chem. A [J], 1997, **101**: 6836—6841
- [14] Valeur B., Pouget J., Bourson J. *et al.* J. Phys. Chem. [J], 1992, **96**: 6545—6549

Recognition of Anion by Dual Fluorescent Sensor Based on the Intramolecular Charge Transfer in *p*-Dimethylaminobenzoylhydrazine

WU Fang-Ying^{1,2}, ZHANG Xuan¹, JIANG Yun-Bao^{1*}

(1. Department of Chemistry and the MOE Key Laboratory of Analytical Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 310047, China)

Abstract Intramolecular charge transfer (ICT) dual fluorescence of *p*-dimethylaminobenzoylhydrazine (DMABH) in acetonitrile was found to show a highly selective response to HSO₄⁻ over several other anions. The intensity ratio of the CT to LE emission and the total fluorescence intensity of DMABH decreased with increasing bisulfate concentration. While the dual fluorescence response was very similar to that of DMABA at a low HSO₄⁻ concentration, the CT intensity decreased drastically and the LE intensity remained almost constant, however, the difference was observed at a high HSO₄⁻ concentration, in which both the CT and LE intensities of DMABH decreased. A different recognition mechanism from that of DMABA was suggested for DMABH in which hydrogen bonding and protonation were the recognition interactions at low and high HSO₄⁻ concentrations, respectively.

Keywords Anion recognition; Hydrogen bonding; *p*-Dimethylaminobenzoylhydrazine; Intramolecular charge transfer; Dual fluorescence (Ed: A, G)