

二甲氨基查耳酮修饰的 β -环糊精在不同溶剂中的光物理行为*王 辉¹ 梅明华 解宏智 房 喻¹ 张晓宏 吴世康(中国科学院理化技术研究所, 北京 100101; ¹ 陕西师范大学化学系, 西安 710062)

摘要 研究了不同过渡金属离子对以二甲氨基查耳酮修饰的 β -环糊精在不同溶剂中的荧光猝灭问题. 发现经过修饰的查耳酮在水溶液中对 Cu^{2+} 具有特征的识别功能. 其猝灭速率常数比其他研究的金属离子大一个数量级以上. 然而当该修饰环糊精处于非水溶剂如 DMF 中时 Cu^{2+} 离子特征识别功能不再存在, 而具有平面四方电子构型的 Ni^{2+} 则表现出最强的络合功能, 这可能与化合物联结链中存在四个用亚乙基相联的络合位点易于生成平面四方结构有关. 表明主/客体化合物在结构空间上的互补性, 在它们的络合过程中具有重要意义.

关键词: 修饰的 β -环糊精, 过渡金属离子, 分子识别, 荧光猝灭

中图分类号: O644

联有荧光发色团的环糊精 (CD) 衍生物, 利用其荧光发射强度的变化来检测和识别存在于体系中的外来物种具有重要的科学意义^[1-2]. 环糊精的化学修饰和荧光发色团的引入不仅可改变环糊精原有的光化学惰性为活性, 扩展它的应用范围, 而且还有可能较大程度地提高其检测灵敏度. 为此, 这一问题的研究引起人们广泛的关注. 在过去的工作中我们曾合成过以 *N,N*-二甲氨基查耳酮为荧光发色团, 使之联于 CD 的 6-位羟基处, 并以氮氧杂十一烷基为联接链得到了一种新型的 β -CD 衍生物, 并对其光物理行为以及对外来物种的识别功能进行了详细研究, 取得了十分有趣的结果^[3-4]. 工作发现, 由于长链的存在使查耳酮基在水溶液中可方便进入到 β -CD 的腔内实现“自包结”, 又由于查耳酮发光体具有强烈的溶致变色行为, 因此当其从水中转入到 CD 腔内时, 会因环境极性的变化(相对于水而言) 而呈现出较强的荧光强度变化. 但当外来物种具有对 β -CD 结合更为适当的分子尺寸时, 查耳酮基就会被逐出腔外而重新处于水中, 并又一次引起荧光强度变化. 因此通过荧光的变化人们就能得知外来物种是否已被 β -CD 主体所接纳或查耳酮基已被主体逐出腔外. 和该化合物在水溶液中因查耳酮基能插入 β -CD 腔内使所联的氮氧杂十一

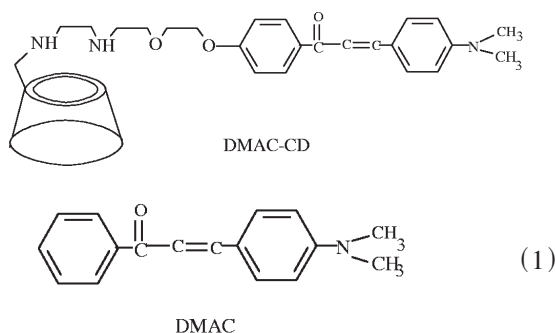
烷基链具有一种扭曲的状态不同, 当化合物溶于二甲甲酰胺 (DMF) 时因溶剂极性的减弱, 查耳酮基就有可能不处于腔内, 在这种情况下, 氮氧杂十一烷基链就可能有着不同于该 CD 衍生物处于水中时的分子构型, 可以预期它的光物理行为也将会出现较大的不同. 本工作对上述化合物及有关的模型化合物在不同极性溶剂中的荧光发射和它在不同条件下被过渡金属离子的猝灭行为进行了研究, 希望能在配位体的构象变化和其络合能力大小的关系研究中得到一些有价值的结果.

1 实验部分

1.1 研究化合物的结构和合成

化合物的结构如式(1).

DMAC 的合成是以苯乙酮和 *N,N*-二甲氨基苯甲醛缩合而成. DMAC-CD 的合成步骤是: 先将环糊精在吡啶中转化为其单取代的对甲苯磺酸酯, 分离纯化后与乙二胺反应得 6-脱氧-6-(2-氨基乙)氨基- β -环糊精 (CD-en). 4'-羟基查耳酮 (DMACO) 的合成和 DMAC 类似, 只是将苯乙酮用羟基苯乙酮代替即可. 将 DMACO 与双-对甲苯磺酸一缩二乙二醇酯反应得查耳酮一缩二乙二醇酯-对甲苯磺酸酯, 分离纯化后再与 CD-en 在 DMF 中



反应而得到 DMAC-CD. 产物经葡聚糖凝胶 G-15 色谱纯化后备用. 详细的合成步骤和产物的表征可见文献[3].

1.2 荧光猝灭及荧光寿命的测定

在荧光猝灭实验中所用溶剂为水及二甲基甲酰胺等均经纯化处理并表明无光谱干扰后使用. 实验中所有吸收光谱和荧光光谱分别在 Hitachi 330 型 UV-Vis 分光光度计及 Hitachi 4500 型荧光光谱仪上记录. 荧光猝灭实验中所用的过渡金属化合物有醋酸锌、醋酸铜、氯化镍、醋酸钴等均为北京化学试剂厂分析纯产品, 未作进一步纯化. 荧光寿命测定采用激光单光子计数技术, 可准确测得 10^2 ps 的荧光寿命. 测定工作由中国科学院化学研究所光化学研究室协助进行.

2 结果和讨论

图 1、2 中列出了 DMAC-CD 在水及 DMF 溶

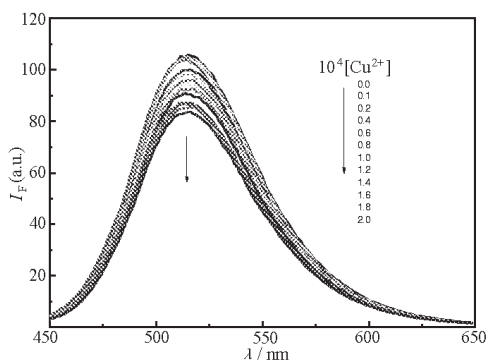


图 1 DMAC-CD 在 DMF 溶液中加入不同量 Cu^{2+} 后的荧光猝灭光谱

Fig. 1 The fluorescence quenching spectra of DMAC-CD in DMF solution by different concentration of Cu^{2+}

$[\text{Cu}^{2+}]$: $0 \sim 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{DMAC-CD}]$: $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

液中引入不同金属离子后的荧光猝灭光谱. 图 2 中可首先看到, DMAC-CD 在不同的溶剂环境中有着不同的荧光发射峰值波长, 当处于水中 (即处于 CD 腔内) 时其峰值波长为 550 nm, 而处在 DMF 中 (图 1) 的峰值波长则移向 520 nm 短波处. 按分子内电荷转移化合物在不同溶剂中的溶致变色理论可知, 随所用溶剂极性的不断增大, 该类化合物的荧光峰值波长会逐渐红移, 并和所用溶剂的极性参数 $E_t(30)$ 值存在着良好的线性关系^[5-6]. 上述结果表明溶剂 DMF 的极性要比 CD 内腔的极性为小^[8], 这就导致因在水中受疏水相互作用的驱动而“自包结”到 β -CD 腔内的查尔酮基, 同样也会因疏水作用而被驱出腔外. 这一结果不仅可从本实验的结果看出, 而且已知 CD 内腔的极性约相当于甲醇^[7], DMF 的极性要比甲醇小 (甲醇和 DMF 的 $E_t(30)$ 值分别为 232.4 及 183.1 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_t(30)$ 值越大溶剂极性越大), 于是 DMF 的极性也应比 CD 内腔极性小, 因此出现了上述现象. 在上述两种溶剂中分别加入不同金属离子对 CD 衍生物的荧光进行猝灭时可以看出, 当其处于水溶液 (即在 CD 中) 时有着比在 DMF 中高得多的荧光猝灭能力. 为比较起见工作中还测定了小分子 DMAC 在 DMF 溶液中引入金属离子后的荧光猝灭光谱, 发现小分子 DMAC 荧光被金属离子的猝灭与 DMAC-CD 在 DMF 中的荧光猝灭结果基本相近.

图 3 列出了上述荧光猝灭光谱的

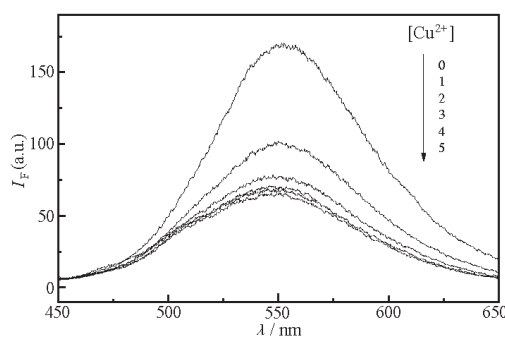


图 2 DMAC-CD 在水溶液中加入不同量 Cu^{2+} 后的荧光猝灭光谱

Fig. 2 The fluorescence quenching spectra of DMAC-CD in aqueous solution by different concentration of Cu^{2+}

$[\text{Cu}^{2+}]$: $0 \sim 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{DMAC-CD}]$: $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

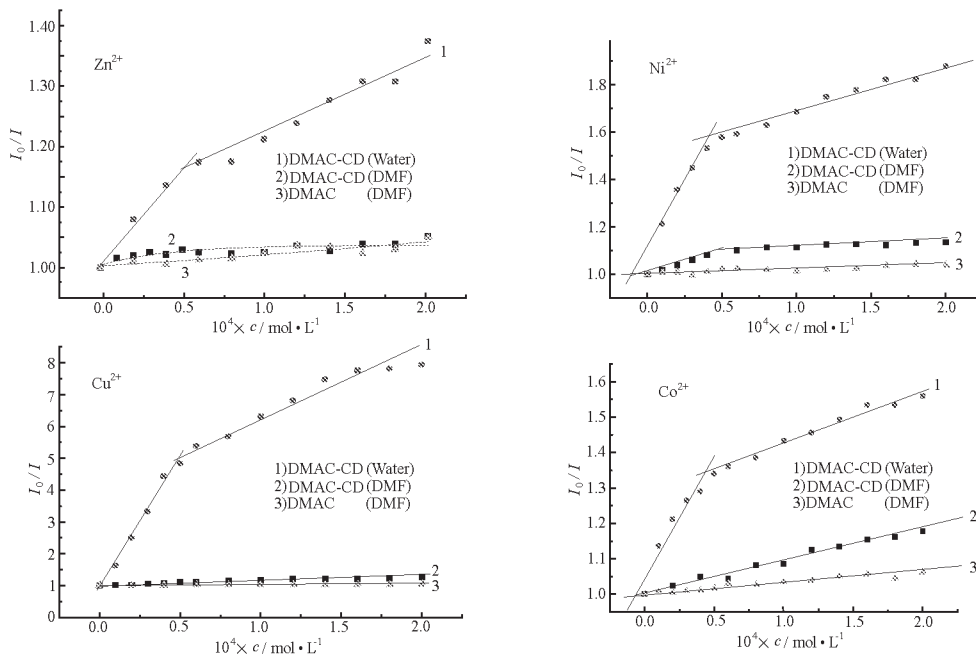


图3 化合物 DMAC-CD 及 DMAC 在不同溶剂中荧光猝灭的 Stern-Volmer 图

Fig. 3 The Stern-Volmer plots of fluorescence quenching of DMAC-CD and DMAC in different Solvents

the concentration of DMAC-CD or DMAC: $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; quenchers: Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} cations

Stern-Volmer 图,可清楚地看到,化合物 DMAC-CD 在两种不同溶剂中的荧光被金属离子的猝灭有着很大的差异,表明两者有着完全不同的猝灭机制.处于水中的 DMAC-CD 由于所带查尔酮基能自动插入 CD 腔内而使氮氧杂十一烷基链形成了环状构型(见图 4)、从而有利于过渡金属离子的络合因此表现出较强的络合作用能力和对荧光猝灭的高效率.相反,当其溶于 DMF 中时,由于查尔酮基不处于 CD 腔内而在溶剂之中,氮氧杂十一烷基链不能构成环状结构,致使联接链对金属离子的络合能力大大降低,于是出现了低的猝灭效率.这表明作为配位体氮氧杂十一烷基链的构型变化对过渡金属离子的络合能力大小有着很大的影响.

从图 3 及表 1 的结果可清楚看出,当 DMAC-CD 处在水中时,加入的四种不同过渡金属离子均能对

其荧光进行猝灭,同时在它们的 Stern-Volmer 图中都能看到反常的线性关系折断现象,呈现出两阶段的猝灭结果,这是由于 DMAC-CD 在水中所形成的环状结构能有效地络合金属离子并引起荧光猝灭,于是出现了第一阶段(化学计量比)的荧光猝灭.当浓度增大至所有的环状结构内腔均被金属离子占据后(即达到了 1:1 克分子比时),体系的荧光将通过另一机制发生进一步的猝灭,即第二阶段的猝灭.从这些结果中可以看出,在水溶液内 Cu^{2+} 对 DMAC-CD 有着最强的荧光猝灭能力,这表明化合物 DMAC-CD 在水中有对 Cu^{2+} 十分专一而特征的识别能力.说明 Cu^{2+} 的离子半径、电子构型以及配位特征等和化合物 DMAC-CD 因查尔酮基进入 CD 腔内而造成环状结构的配位点分布状况有着良好的相互匹配关系.而其他不具有良好匹配关系的

表 1 化合物 DMAC-CD 及 DMAC 在不同溶剂中的荧光猝灭速率常数 k_q

Table 1 The fluorescence quenching constants of DMAC-CD and DMAC in different solvents					
	τ/ns	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
DMAC (DMF)	1.734	8.97	18.4	6.07	0.43
DMAC-CD (DMF)	1.24	105.4	74.03	165.32	12.98
DMAC-CD (Water)	2.23	22500	5220	5280	4020
DMAC-CD ($k_q(\text{H}_2\text{O})/k_q(\text{DMF})$)		214	70	32	309

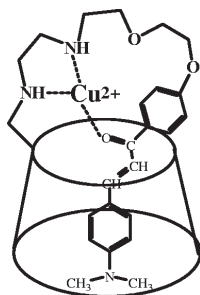


图4 DMAC-CD在水溶液中与 Cu^{2+} 络合的示意图

Fig. 4 A sketch of the complex between DMAC-CD and Cu^{2+}

如 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 等只有较小的 k_q 值。按照已知的Irving-Williams^[10]规则,对某一特定配位体而言,不同金属离子与配体间的络合稳定能力大小序列为: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$,即 Cu^{2+} 的配位能力应大于后二者,但表中列出的数据表明,在本工作涉及的体系中上述规则并不典型, Cu^{2+} 比其它二者有着大得多的荧光猝灭能力(大一个数量级以上),说明所研究体系对于 Cu^{2+} 的猝灭确有特征性。表中的猝灭数据还表明,当DMAC-CD处于DMF溶剂中时其荧光仍比小分子DMAC在DMF中更易于被金属离子所猝灭,即仍有较大的荧光猝灭速率常数。这说明DMAC-CD分子中的DMAC基团虽然已离开CD腔体而自由在溶剂中运动,但它仍因带有氮氧杂长链而使金属离子易于与它靠拢、络合,因此它就有着比小分子DMAC高得多的被金属离子猝灭的可能。值得注意的是在DMF溶剂中几种不同金属离子对DMAC-CD的荧光猝灭结果的比较。其中 Ni^{2+} 有着最强的猝灭能力,相反它在其他几种条件下却仅有较小的猝灭速率常数,这很可能是和 Ni^{2+} 的电子构型为平面四方型(sp^2d)有关^[9],因这种构型能容易地和带有两个氮、两个氧的氮氧杂链发生基态络合从而表现出强有力的静态猝灭结果。有关这种静态猝灭,可在其荧光猝灭的

Stern-Volmer图中存在着反常的猝灭现象相联系,即在配位体和金属离子二者间的化学计量达到比值后,金属离子的进一步加入对荧光的猝灭是由另一机制所控制,因此两阶段的猝灭速率常数也就有所不同。这可从Stern-Volmer图出现折断现象以及转折点的浓度恰恰和DMAC-CD的加入量相当而予以说明。相反在 Co^{2+} 离子(甚至 Cu^{2+} 离子)对DMAC-CD在DMF中的荧光猝灭实验中则观察不到上述的Stern-Volmer图的折断现象,说明 Ni^{2+} 在DMF中对DMAC-CD荧光的猝灭确有其特殊性。

表2中列出了DMAC-CD在DMF中加入或未加入 Ni^{2+} 时的荧光寿命数据。表中列出的结果表明在DMAC-CD的DMF溶液中当引入 Ni^{2+} 引起荧光猝灭时其荧光寿命基本不变。表中还列出了在计算中的拟合因子 χ^2 均接近于1,表明数据的拟合是合理的。根据以上的数据并结合荧光猝灭Stern-Volmer图可以明确地认为 Ni^{2+} 引入所引起的荧光猝灭应属于静态猝灭。

有关其它几种金属离子的猝灭结果讨论如下,对于 Zn^{2+} ,由于3d轨道的充满,因此它不像其他过渡金属离子易于发生氧化还原反应,只有较弱的猝灭能力,这可从表1中 Zn^{2+} 对小分子DMAC的荧光猝灭只有很小的猝灭速率常数中看出。但有趣的是,当它加入到DMAC-CD水溶液中,却有大多数的荧光猝灭能力,这可从表1中($k_q(\text{H}_2\text{O})/k_q(\text{DMF})$)的比值大小的变化中看出,即 Zn^{2+} 在两种溶剂中和DMAC-CD相作用的猝灭常数比值要比其它金属离子的比值大得多(虽其处于各不同溶剂中时的 k_q 要比其它金属离子为小)。这种原因可能与 Zn^{2+} 能形成四面体的结构有关^[6],因为这样它就可能在水中时插入到由氮氧杂链组成的环状结构之中导致 Zn^{2+} 和查尔酮羰基间比较靠近,使查尔酮基的分子内电子转移增大而引起荧光减弱,可见这种荧光猝灭具有一定的特殊性,因此其结果也就难

表2 在DMAC-CD的DMF溶液中加和未加 Ni^{2+} 时的荧光寿命

Table 2 The fluorescence lifetime of DMAC-CD in DMF in the presence and absence of Ni^{2+}

	τ (ns)	χ^2
DMAC-CD	1.220	1.14
$n(\text{DMAC-CD}): n(\text{Ni}^{2+}) = 1: 5$	1.311	1.23
$n(\text{DMAC-CD}): n(\text{Ni}^{2+}) = 1: 0.5$	1.237	1.12

以与其它不同离子相互比较. 这一看法也可说明 Zn^{2+} 在 DMAC-CD 的 DMF 溶液中仅有较小的猝灭速率常数, 即 Zn^{2+} 与 DMAC-CD 在 DMF 中不能形成氮氧杂链的环状结构有关. 比较表 1 的四种金属离子猝灭常数比值 ($k_q(H_2O)/k_q(DMF)$) 中看出, Cu^{2+} 的比值为 214, 而 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的比值则分别为 70、32 和 309. 这一结果表明, DMAC-CD 荧光敏感器除了对 Cu^{2+} 有着较强的特征识别能力外, 还可认为对 Zn^{2+} 也是相当敏感的. 只是因为 Zn^{2+} 本身仅有甚小的猝灭荧光的能力, 因此它的绝对猝灭能力并不显著. 但是该结果可清晰地说明, 由于 DMAC-CD 在水中能形成氮氧杂链组成的环状结构, 因此它有利于具有 sp^3 杂化结构的金属离子进入, 使之呈现出具有某种特征性的结果.

在过渡金属离子的络合和识别过程中, 配位体分子内配位点的空间分布以及和所络合金属离子的电子构型二者间的相互匹配是十分重要的. 这对引入金属离子猝灭发光体荧光的猝灭能力有很大的影响, 是一个值得进一步研究的问题.

References

- 1 Corradini R, Dossena A, Marchelli R, Panagia A, Sartor G, Saviano M, Lombardi A, Pavone V. *Chem. Eur. J.*, **1996**, **2**: 373
- 2 Corradini R, Dossena A, Galaverna G, Marchelli R, Panagia A, Sartor G. *J. Org. Chem.*, **1997**, **62**: 6283
- 3 Xie HZ, Wang PF, Wu SK. *Progress of Natural Sciences*, **1999**, **9**: 1220 [解宏智, 汪鹏飞, 吴世康. 自然科学进展 (*Ziran Kexue Jinzhan*), **1999**, **9**: 1220
- 4 Xie HZ, Sun ZY, Zhang XK, Wu SK. *Acta Chimica Sinica*, **2001**, **59**: 793 [解宏智, 孙照勇, 张兴康, 吴世康. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2001**, **59**: 793]
- 5 Reichdt C. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1979**, **23**: 226
- 6 Marcus Y. *Chem. Soc. Rev.*, **1993**: 409
- 7 Xie H Z, Wu S K. *Supramolecular Chemistry*, **2001**, **13**: 545
- 8 Wang PF, Wu SK. *Acta Chimica Sinica*, **1994**, **52**: 341 [汪鹏飞, 吴世康. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1994**, **52**: 341]
- 9 Ci YX, Zhou TZ. *The Coordinated Complex in Analytical Chemistry*. Beijing: Peking University Press, 1986 [慈云祥, 周天泽. 分析化学中的配位络合物. 北京: 北京大学出版社, 1986]
- 10 Schwarzenbach G, Pearson R G. *Hard and Soft Acids and Bases*. New York: John Wiley, 1973

Photo-physical Behavior of Modified β -Cyclodextrin by Dimethylamino Chalcone in Different Solvents*

Wang Hui¹ Mei Ming-Hua Xie Hong-Zhi Fang Yu¹ Zhang Xiao-Hong Wu Shi-Kang
(*Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101; ¹Department of Chemistry, Shaanxi Normal University, Xi'an 710061*)

Abstract The fluorescence quenching of dimethylamino chalcone modified β -cyclodextrin by different transition metal ions in various solvents has been studied. It was found that the modified β -cyclodextrin has a specific recognition ability to Cu^{2+} in aqueous solution, and the quenching constant is about one order of magnitude larger than that of other metals which were studied in this work. But in non-aqueous solvents, such as in DMF, the specific recognition ability of Cu^{2+} disappeared. And the Ni^{2+} , which has a planar configuration, presented the strongest ability of complex formation. It was resulted from the four ethylene groups connected each other by hetero-atom in linking chain of the modified β -cyclodextrin to make the formation of planar square configuration easily. The results demonstrated that the possibility of the spacial structure match of the host and the guest plays a very important role in the complex formation.

Keywords: Modified β -cyclodextrin, Transition metal ion, Molecular recognition, Fluorescence quenching