

# TICT 荧光探针法研究甲基化的 $\beta$ -环糊精空腔微环境\*

林丽榕 江云宝 杜新贞 黄贤智 陈国珍

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

**关键词:** TICT, 甲基化的  $\beta$ -环糊精, 微环境

$\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)能与多种化合物形成包络物,因而在酶模拟研究、光化学与光物理过程研究及分析化学中得到了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>.有关 $\beta$ -环糊精空腔的微环境及其 $\beta$ -环糊精包络物研究已有不少<sup>[4-7]</sup>.由于修饰的 $\beta$ -环糊精难以得到,目前研究噻嗪 $\beta$ -环糊精.可以预计用其它基团取代 $\beta$ -环糊精的羟基,环糊精的空腔性质及其与包络物的作用程度将有所变化,可以扩大环糊精的应用价值.本文用具有TICT(Twisted Intramolecular Charge Transfer)<sup>[8]</sup>二重荧光的对二甲氨基苯基膦探针随机取代 $\beta$ -环糊精12个羟基的甲基化的 $\beta$ -环糊精(methyl  $\beta$ -CD)空腔的微环境,为甲基化的环糊精的应用研究提供理论基础.

## 1 实验部分

对二甲氨基苯基膦 DMABN(Aldric 公司产品)使用前未进一步纯化. $\beta$ -CD 为 Fluka 产品,甲基化的 $\beta$ -CD(甲基取代 $\beta$ -CD上的羟基,共取代十二个羟基)为 Hugarian Cyclolab Ltd. 产品.其余试剂均为分析纯.水为二次去离子水.校正的荧光光谱在日立 F-4500 荧光仪上进行,激发与发射单色器狭缝均为 5nm,激发波长为 280nm.全部实验均在室温  $18 \pm 2$  °C 下完成.

## 2 结果与讨论

对二甲氨基苯基膦(DMABN)是典型的具有双重发射的TICT荧光体,既具有长波长的TICT带(又称a带)与短波长的正常发射带LE带(又称b带)<sup>[8]</sup>.DMABN能与环糊精形成1:1的包络物,并且在环糊精空腔中荧光发射增强<sup>[7,9]</sup>.图1所示DMABN在 $\beta$ -CD水溶液与Methyl  $\beta$ -CD水溶液荧光光谱.由图可注意到,DMABN溶液中随着 $\beta$ -CD或Methyl-CD加入,LE带与TICT带发射都增强,并且LE带蓝移(由于TICT带宽,难以估计出发射带的位移).DMABN纯水溶液中LE带 $\lambda_{\max}=364\text{nm}$ ,在 $\beta$ -CD中蓝移至352nm,在methyl  $\beta$ -CD中蓝移到339nm.水溶液中TICT荧光体在环糊精空腔中的LE带(或TICT带)的蓝移表明荧光体所处的极性降低<sup>[10,11]</sup>.因而DMABN在methyl  $\beta$ -CD空腔感受到极性比在 $\beta$ -CD中的更低,即methyl  $\beta$ -CD空腔的极性比 $\beta$ -CD低.同时,用TICT态荧光强度 $I_a$ 与LE态荧光强度 $I_b$ 的比值 $I_a/I_b$ 也可以表征荧光体所处的微环境的不同.水溶液中 $I_a/I_b$ 比值的增大表明介质极性降低<sup>[6,10]</sup>.图2为 $I_a/I_b$ 比值对CD浓度作图,可以注意到在methyl  $\beta$ -CD中DMABN的 $I_a/I_b$ 值始终高于在 $\beta$ -CD

1996-04-29 收到初稿, 1996-10-05 收到修改稿. 联系人: 江云宝. \* 国家自然科学基金青年基金资助项目

中的  $I_a/I_b$  值, 并且当 CD 浓度足够大时 (即 DMABN 分子被完全包络 CD 空腔中) 两者的比值都趋于恒定. 进一步证明了甲基化的  $\beta$ -CD 空腔的极性较  $\beta$ -CD 中的低. 双倒数曲线法<sup>[11]</sup> 求得包络物的包络常数为  $K_{\text{DMABN-Methyl}/\beta\text{-CD}}=252\pm 35\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} > K_{\text{DMABN-}\beta\text{-CD}}=182\pm 9\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 表明 methyl  $\beta$ -CD 对 DMABN 包络能力更强. 环糊精与客体分子之间的作用主要通过疏水相互作用<sup>[11]</sup>. 因而可以预计, Methyl 的  $\beta$ -CD 较  $\beta$ -CD 容易包络类似 DMABN 这样的疏水客体分子. 对二甲基氨基苯甲酸钠 (SDMAB) 及对二乙基氨基苯甲酸钠 (SDEAB) 的探针实验具有 DMABN 类似的结果, 进一步证明上述实验事实. DMABN 在 Methyl  $\beta$ -CD 中其  $I_a/I_b$  比值先升后降的原因有待于进一步的探讨.

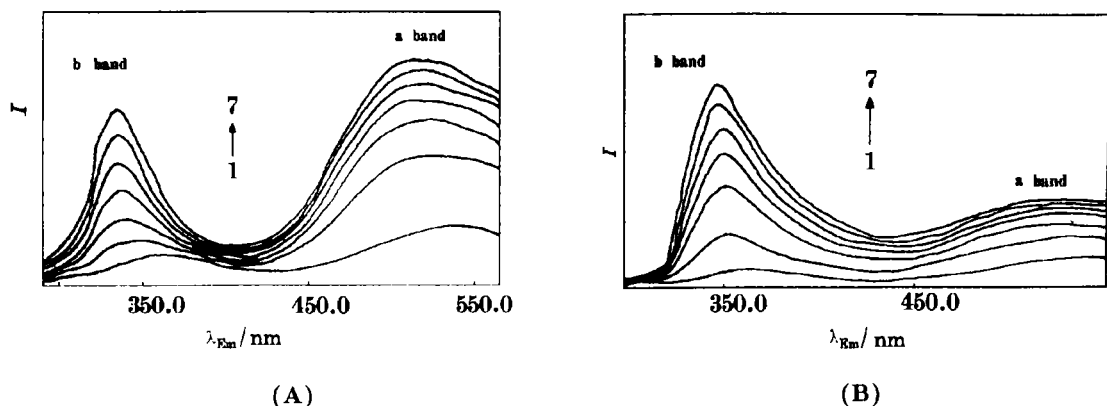


图 1 DMABN 在  $\beta$ -CD 或 methyl  $\beta$ -CD 水溶液中的荧光发射光谱

Fig.1 Fluorescence spectra of DMABN in CD aqueous solutions

[DMABN]:  $2.5\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  [CD]: (1) 0.0, (2)  $1.0\times 10^{-3}$ , (3)  $2.0\times 10^{-3}$ , (4)  $3.0\times 10^{-3}$ , (5)  $4.0\times 10^{-3}$ , (6)  $5.0\times 10^{-3}$ , (7)  $6.0\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

A. in methyl  $\beta$ -CD aqueous solution; B. in  $\beta$ -CD aqueous solution

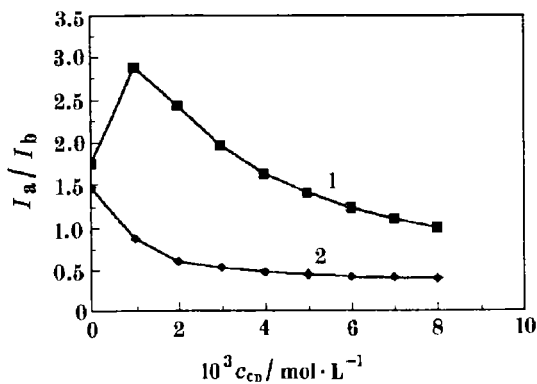


图 2 DMABN 的  $I_a/I_b$  对水溶液中 CD 浓度图

Fig.2 Ratios of  $I_a/I_b$  of DMABN vs CD concentration in aqueous solutions

[DMABN]:  $2.5\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

1. in methyl  $\beta$ -CD solutions

2. in  $\beta$ -CD solutions

### 3 结论

利用 TICT 荧光探针法研究了甲基化的  $\beta$ -CD 空腔的微环境. 结果表明, 甲基化的  $\beta$ -CD 空腔极性较  $\beta$ -CD 空腔的极性低, 对客体分子的包络能力也较  $\beta$ -CD 强, 更易于疏水客体分子相互作用.

### 参 考 文 献

- 1 Fendler J H. Membrane Mimetic Chemistry, New York: John-Wiley & Sons, 1982, 194
- 2 Tung C H, Zheng Z, Xu H J. *J. Photochem.*, **1986**, **32**:311
- 3 Song Li, Williaml Purdy. *Chem. Rev.*, **1992**:1457
- 4 江云宝, 黄贤智, 陈国珍, 化学物理学报, **1990**, **3**:201
- 5 江云宝, 黄贤智, 陈国珍, 化学学报, **1992**, **50**:157
- 6 Yun-Bao Jiang. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular Spectroscopy*, **1995**, **51**(2):275
- 7 Ashis Nag, Tapanendu Kandu, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, **25**:971
- 8 Wolfgang Rettig. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, **25**:971
- 9 Gas. Cox, Hanptman P J, Turro N J. *Photochem. Photobiol.*, **1984**, **39**:597
- 10 Yun-Bao Jiang. *J. Photochem and Photobiol. A:Chemistry*, **1995**, **88**:109
- 11 Catena G C, Bright F V. *Anal. Chem.*, **1989**, **61**:905
- 12 Jung Hag Park, Tae Hwa Nah. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans.*, **1994**, **2**:1459

### Study of the Microenviroment of Methyl Modified $\beta$ -cyclodextrin Cavity Using TICT Fluorescent Probe

Lin Lirong Jiang Yunbao Du Xinzhen Huang Xianzhi Chen Guozhen

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

**Abstract** *p*-dimethylaminobenzonitrile (DMABN), a typical dual fluorescent flurophore (TICT flurophore), was used as fluorescent probe. The microenviromental property of twelve methyl modified  $\beta$ -cyclodextrin(methyl  $\beta$ -CD) was compared with that of  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD). Results showed that the polarity of the cavity of methyl  $\beta$ -CD is lower than that of  $\beta$ -CD, and the capacity of methyl  $\beta$ -CD inclusion with DMABN is stronger than that of  $\beta$ -CD inclusion with DMABN.

**Keywords:** TICT, Methyl modified  $\beta$ -cyclodextrin, Microenviroment