

溶剂对 TNS 与 ANS 荧光光谱的影响

孙延春^①

(四川理工学院化学与制药工程学院 四川省自贡市汇兴路学院街 180 号 643000)

摘 要 研究了两种光谱探针 TNS 与 ANS 在不同溶剂中的荧光光谱, 为此类荧光探针的应用奠定了一定的基础。结果表明溶剂对 TNS 与 ANS 荧光光谱的影响是一般溶剂效应与特殊溶剂效应共同作用的结果。

关键词 2-对甲苯胺基-6-萘磺酸钠; 8-苯胺基-1-萘磺酸铵盐; 溶剂; 电荷转移

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2009)06-1590-04

1 前言

2-对甲苯胺基-6-萘磺酸钠(TNS)(图 1)与 8-苯胺基-1-萘磺酸铵盐(ANS)(图 2)是一类水溶性荧光探针, 它们对所处的微环境非常敏感^[1]。荧光物质发光性质与所选择的溶剂有密切关系。本文研究了 ANS 与 TNS 在不同溶剂中的荧光光谱, 讨论了溶剂对光谱探针光谱性质的影响, 利用分子内电荷转移(ICT)模型及分子内扭转电荷转移(TICT)模型对荧光光谱进行了解释, 为此类荧光探针的应用奠定了一定的基础。

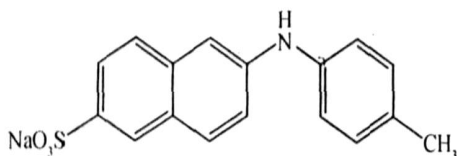


图 1 TNS 的分子结构

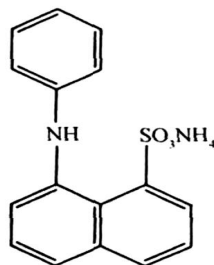


图 2 ANS 分子结构

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

LS 55 型荧光光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司); 普通石英样品池。激发波长分别为 366nm 与 350nm, 激发光栅狭缝为 10nm, 发射光栅狭缝为 5nm, 扫描速度 100nm · min⁻¹。

β -环糊精(β -CD, 纯度 98%, 陕西礼泉化工实业公司)用二次蒸馏水重结晶 3 次, 真空干燥后使用; 2-对甲苯胺基-6-萘磺酸钠(TNS, 美国 Sigma 公司); 8-苯胺基-1-萘磺酸铵盐(ANS, 德国 Fluka

^① 联系人, 电话: (0813) 5505606; E-mail: sunyanchun2000@sina.com

作者简介: 孙延春(1979—), 女, 陕西省延安市人, 硕士, 助教, 主要从事超分子化学方面的研究工作。

收稿日期: 2009-05-22; 接受日期: 2009-05-31

公司)。实验用水为二次蒸馏水。温度: 25°C。

2.2 实验方法

用移量管移取一定量的 ANS 溶液于 10 mL 具塞比色管中, 分别用水、二氯甲烷、甲醇、环己烷稀释至刻度, 配制成 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液, 摇匀。避光静置 30 min, 用荧光光谱仪测量其荧光性质。

3 结果与讨论

3.1 溶剂对 TNS 荧光光谱的影响

我们通过实验比较了 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TNS 在不同极性的有机溶剂及水中的荧光光谱, 结果见图 3。由图 3 可知, TNS 是一种对环境极性极为敏感的荧光探针分子, 它在极性溶液中产生非常弱的荧光, 在非极性溶液中将产生较强的荧光。溶剂极性大小取决于介电常数的大小^[2]。首先观察环己烷、二氯甲烷、水溶液中 TNS 的荧光光谱, 从表 1 中可以看出随着介质极性的不断增强, 荧光发射波长产生不同程度的红移。在这里溶剂对 TNS 荧光发射波长的影响可视为一般溶剂效应(溶剂弛豫作用)。从 TNS 的结构出发分析 TNS 芳环上的给电子取代基($-\text{NH}$)上的非键孤对电子与芳环之间存在着激发态电荷转移作用。TNS 受激发时, 荧光体分子内电荷分离程度增加, 激发态比基态具有更大的极性^[3], 极性溶液中对激发态产生更大的稳定作用。部分电荷转移的 ICT 态会因溶剂化作用而更加稳定, 溶剂极性愈强, 稳定化作用愈大, 能量愈低。因此荧光发射波长随溶剂极性的增强产生的红移愈大。TNS 在甲醇中的荧光强度最强, 这是由于甲醇属于质子性溶剂, 具有较强的形成氢键的能力。TNS 在质子性溶剂中很容易形成由溶剂提供 H 的氢键。甲醇与 TNS 分子间氢键的形成使 TNS 处于有序的簇集体系中, 保护了 TNS 的激发态, 提高了荧光量子产率, 导致荧光强度增强。同时, 氢键的形成使电子分布分散, 体系能量降低, 导致激发态与基态能隙变大, 引起发射峰位置发生蓝移。因此 TNS 在甲醇中的荧光发射波长与非极性溶剂环己烷中的几乎相同。然而, TNS 在二氯甲烷中的强度却小于 TNS 在水溶液中的强度, 我们推测可能是由于二氯甲烷由于外重原子效应增加了系间窜越速度, 对 TNS 的荧光有猝灭作用, 因而导致荧光强度下降。

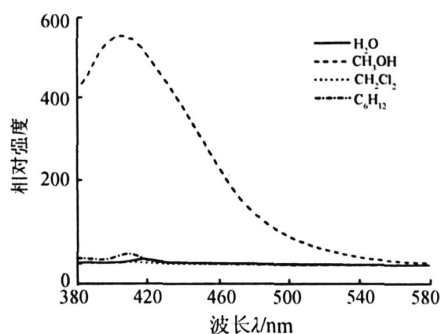


图 3 TNS 在不同溶剂中的荧光光谱

[TNS]: $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.2 溶剂对 ANS 荧光光谱的影响

分子内扭转电荷转移(TICT)是近年来凝聚态光化学领域的热点课题之一^[4]。图 4 为 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ANS 在水溶液、甲醇、二氯甲烷、环己烷中的荧光光谱图。可以观察到 ANS 的双重荧光发射, 在短波长处 b 带为正常荧光发射, 长波长处的 a 带为异常的光谱行为。

ANS 受激发后分子内电荷转移形成 ICT 态, 分子激发形成 ICT 态后, 苯胺基还会经历扭转过程, 使电子给体与受体轨道垂直, 导致电荷的完全转移, 产生 TICT 态。观察环己烷、二氯甲烷、水中

表 1 不同溶剂中 TNS 荧光发射峰位及强度

溶剂	介电常数	发射波长(nm)	荧光强度
环己烷	2.02	408.68	24.93
二氯甲烷	8.93	410.17	5.13
甲醇	33	407.98	554.95
水	80	417.16	12.31

ANS 的荧光光谱。首先看 ICT 态荧光发射, 三者的荧光发射波长随极性增强, 荧光发射波长红移, 荧光强度降低。荧光强度随溶剂极性增大而降低的现象可用化合物在极性溶剂中能级的下降导致激发态与基态间能级差(Energy gap)的减少, 引起无辐射跃迁增大来解释。这种发光强度随溶剂极性增大而降低的现象被称为“正溶致动力学”效应^[5]。

介电常数 ϵ 是一个用来表征溶液极性的参数, ϵ 越大, 溶液的极性越大^[6]。从表 2 中可以看出, ANS 在有机溶剂中随着介质极性的提高, 长波长处 TICT 荧光带(a 带)与短波长处正常荧光带(b 带)强度比 I_a/I_b 增大。由此可见有机溶剂对 ANS 的光谱信号有一定的增敏作用。按照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, 随所用溶剂极性的增大, 该类化合物的荧光发射波长会逐渐红移, 并和所用溶剂的极性参数值存在着良好的线性关系^[7]。观察发现在极性介质中, I_a 与 I_b 之比与介质极性正相关。

表 2 不同溶剂中 ANS 荧光发射峰位及强度

溶剂	短波发射波长 (nm)	荧光强度 (I_b)	长波发射波长 (nm)	荧光强度 (I_a)	比值 (I_a/I_b)
环己烷	377.54	43.25	450.14	7.38	0.1706
二氯甲烷	378.62	19.68	397.15	17.56	0.8923
甲醇	377.82	217.27	396.94	230.43	1.0607
水	398.25	12.42	520.40	3.66	0.2947

ANS 在甲醇中的荧光强度最大, 这是因为甲醇属于质子性溶剂, 有较强的形成氢键的能力, ANS 与甲醇形成由溶剂提供 H 的氢键。分子间氢键的形成在 ANS 周围形成了有序的簇集体系, 对 ANS 的荧光发射起了保护作用, 所以 ANS 在甲醇中的荧光强度最大。另外, 氢键的形成还有利于分子内电荷转移态的形成, 因此 I_a 大于 I_b 。比较二氯甲烷与甲醇的荧光光谱发现其发射峰位相近, 只是荧光强度不同。这是由于甲醇与 ANS 间分子间氢键的形成, 使体系能量降低, 趋于稳定, 导致激发态与基态能隙变大, 引起发射峰位置发生蓝移, 因此与二氯甲烷的发射峰位置相近。

将 ANS 在环己烷中的发射波长与水溶液中的相比可知, 位移大于 20nm, 因此推测环己烷中 ANS 的荧光光谱不仅受一般溶剂效应的影响, 还有特殊溶剂效应的作用。环己烷属于非质子性溶剂, ANS 在其中可形成分子内氢键, 由于 TICT 态荧光发射强度较弱, 因此推测分子内氢键的形成不利于 TICT 态的形成。

4 结论

本文研究了 TNS 及 ANS 在不同溶剂中的荧光光谱, 结果表明 TNS 的荧光发射涉及到激发态电荷转移(CT)态, 其荧光发射波长会随溶剂极性的增强产生红移。分子间氢键的形成可使荧光强度增强, 发射峰位蓝移。ANS 发射典型的双重荧光, 分别对应于激发态电荷转移(CT)态与分子内扭转电荷转移(TICT)态。ANS 在有机溶剂中 I_a 与 I_b 之比与介质极性正相关。分子间氢键的形成有利于保护 CT 态及 TICT 态, 使荧光强度增强, 发射峰位蓝移。分子内氢键的形成不利于 TICT 态的形成。溶剂对 TNS 与 ANS 荧光光谱的影响是一般溶剂效应与特殊溶剂效应共同作用的结果。

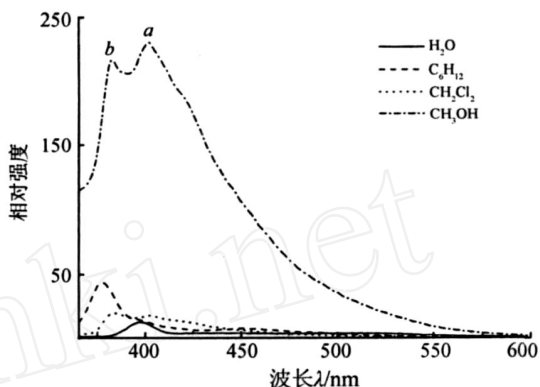


图 4 ANS 在不同溶剂中的荧光光谱

[ANS]: $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

参考文献

- [1] Liu Y, You C C, Wada T *et al* Molecular Recognition of Fluorescence Dye with Novel Triethylenetetraamine-Tethered Bis(β -Cyclodextrin) and Its Copper Complex: Enhanced Binding and Selectivity by Tether Ligation[J]. *Tetrahed. Lett.*, 2000, **41**: 6869—6873
- [2] Kohler G J. Solvent Effects on the Fluorescence Properties of Anilines[J]. *J. Photochem.*, 1987, **38**(2): 217—238
- [3] 江云宝, 王秀娟 环糊精诱导胶束形成的TICT荧光探针法研究[J]. *物理化学学报*, 1994, **10**(8): 716—719
- [4] 汪鹏飞, 岳志军, 吴世康 交叉共轭型烯酮化合物分子内的电荷转移[J]. *物理化学学报*, 1994, **10**(11): 1020—1025
- [5] 吴世康 超分子光化学导论——基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 170—174
- [6] 阎正林, 吴世康 2-吡啶啉类化合物发光机制的研究[J]. *感光科学与光化学*, 1995, **13**(1): 16—21
- [7] 王辉, 梅明华, 解宏智等 二甲氨基查尔酮修饰的环糊精在不同溶剂中的光物理行为[J]. *物理化学学报*, 2002, **18**(16): 495—499

Solvent Effects on the Fluorescence Properties of TNS and ANS

SUN Yan-Chun

(School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering,
Zigong, Sichuan 643000, P. R. China)

Abstract Fluorescence properties of TNS and ANS in various solvents were studied in order to set the foundation for the use of these fluorescence probes. The effects of solvents to the fluorescence properties of ANS and TNS come from general solvent effects and special solvent effects.

Key words TNS; ANS; Solvent; Charge Transfer

1980多种核心
期刊从12400
多种中文期刊
中脱颖而出

北京高校图书馆期刊工作研究会最新评选结果汇编
北 京 大 学 出 版 社 出 版
《中文核心期刊要目总览》(2008)
化学/晶体学类核心期刊一览表

各学科5500多
位专家参加了
审查工作, 评议
指标高达80种

序号	刊 名	序号	刊 名	序号	刊 名
1	高等学校化学学报	10	分析测试学报	19	化学试剂
2	分析化学	11	化学通报	20	功能高分子学报
3	化学学报	12	分子科学学报	21	光谱实验室
4	催化学报	13	分析科学学报	22	合成化学
5	无机化学学报	14	中国科学(B辑), 化学	23	人工晶体学报
6	物理化学学报	15	化学进展	24	影像科学与光化学
7	有机化学	16	理化检验(化学分册)	25	计算机与应用化学
8	分析试验室	17	分子催化	26	核化学与放射化学
9	色谱	18	化学研究与应用		