

文章编号: 1000-5013(2012)06-0644-06

# 三蝶烯邻醌衍生物的荧光和电化学性质

吴琼, 孙向英, 李芳

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 研究三蝶烯邻醌衍生物的荧光和电化学性质, 以及甲氧基/羰基官能团比例对三蝶烯邻醌分子内电荷转移过程的影响. 通过循环伏安曲线, 分析了 6,7,12,13-4-甲氧基-2,3-2-邻醌基三蝶烯( $M_1OT$ )与高半胱氨酸反应时的电荷转移变化机理. 结果表明: 分子中的光诱导电荷转移与分子内的电荷转移作用, 是影响其光学性质与电化学性质的关键; 当分子中的官能团发生变化时, 其光诱导电荷转移过程会被阻断, 继而分子的荧光峰强度和电化学氧化还原峰的位置与强度也会随之改变.

**关键词:** 三蝶烯邻醌衍生物; 分子内电荷转移; 荧光; 电化学

**中图分类号:** TP 212.3

**文献标志码:** A

三蝶烯邻醌衍生物由于具有特殊的三位刚性结构, 开放式的富电子空腔, 以及众多的衍生位点, 为分子内电荷转移的研究提供了优秀的平台<sup>[1-2]</sup>. 作为分子内电荷转移研究的理想模型, 三蝶烯邻醌衍生物具有非常广泛的应用前景. Yamamura 等<sup>[3]</sup>合成了一系列含有不同电子给体与电子受体的三蝶烯衍生物, 并研究了其分子内的电荷转移. 近几年, 陈传峰等<sup>[4]</sup>合成出了一系列含有甲氧基(电子给体)与邻苯醌基(电子受体)的三蝶烯衍生物, 并通过光谱与电化学结合的方法, 研究了该类物质分子内的电荷转移情况. 研究发现: 随着分子内部甲氧基团与邻醌基团比例的变化, 分子内的轨道能量随之发生变化, 同时也改变了分子内电荷转移的程度. 本文以三蝶烯邻醌衍生物为研究对象, 研究了分子中不同甲氧基/羰基官能团比例对其光电化学性质的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

1) 仪器. Cary Eclipse 型荧光分光光度仪(美国 Varian 公司); UV-2102 PC 型外可见光谱仪(美国 Unico 公司); Milli-Q 型超纯水系统(美国 Millipore 公司); BS 110S 型分析天平(北京 Sartorius 公司); CHI440D 型电化学工作站(上海辰华仪器公司).

2) 试剂. 乙腈(分析纯, 广东汕头西陇化工厂); 二氯甲烷, 无水乙醇(分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司); 高半胱氨酸(分析纯, 美国 Sigma 公司). 实验所用三蝶烯邻醌(TOQ), 6,7,12,13-4-甲氧基-2,3-2-邻醌基三蝶烯( $M_1OT$ )以及 6,7-2-甲氧基-2,3,12,13-4-邻醌基三蝶烯( $M_2OT$ )均由中国科学院化学研究所陈传峰教授实验组提供, 分子结构如图 1 所示. 其他所用试剂均为国产分析纯, 实验用水为 Milli-Q 超纯水系统提供的二次水.

### 1.2 三蝶烯邻醌衍生物乙腈溶液的制备

3 种三蝶烯邻醌衍生物 TOQ,  $M_1OT$ ,  $M_2OT$  均不溶于水, 微溶于醇类溶剂, 而在二氯甲烷和乙腈中具有较好的溶解度. 因此, 通常均选择该两种溶剂进行三蝶烯衍生物的光谱研究<sup>[5-7]</sup>. 实验中, 考虑到光谱测量所需的稳定性与灵敏度, 选择乙腈作为主要溶剂, 并且在实验前, 将乙腈蒸馏提纯至无荧光干扰后备用.

收稿日期: 2012-04-18

通信作者: 孙向英(1965-), 女, 教授, 主要从事光化学和电化学传感分析的研究. E-mail: sunxy@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20955001, 21175049); 福建省自然科学基金资助项目(2011J01049)

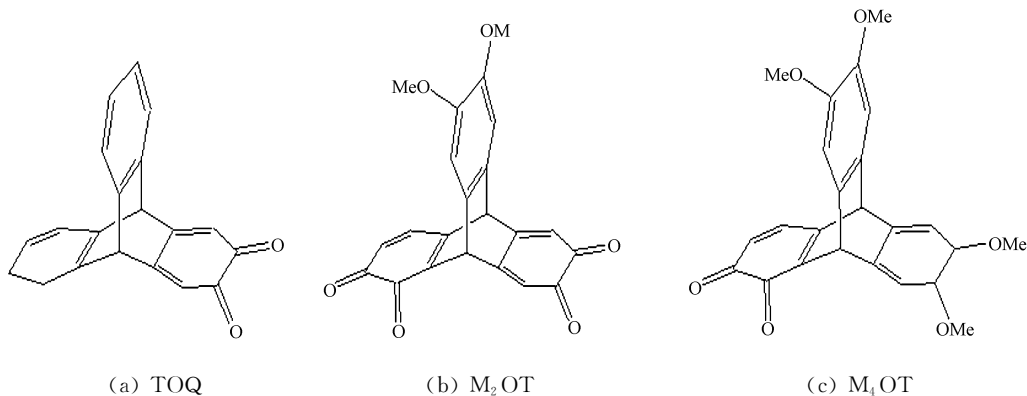


图 1 三蝶烯邻醌衍生物的结构示意图

Fig. 1 Structural formulas of triptycene orthoquinone derivatives

### 1.3 三蝶烯邻醌衍生物的光谱测定

TOQ, M<sub>4</sub>OT, M<sub>2</sub>OT 均配制成浓度为 0.1 mmol · L<sup>-1</sup> 的乙腈溶液, 将配制好的溶液置于 1 mL 的石英比色皿中. 在荧光分光光度仪上, 测定溶液的荧光光谱. 选择激发光波长为 λ<sub>ex</sub> = 270 nm, 狭缝比为 5/10, PMT 电压为 700 V. 在 UV-2102 PC 型紫外可见分光光度仪上, 测定溶液的紫外可见吸收光谱.

### 1.4 三蝶烯邻醌衍生物的电化学性能测试

三蝶烯邻醌衍生物均配制成浓度为 0.1 mmol · L<sup>-1</sup> 的乙腈溶液, 使用三电极体系作为检测体系, 玻碳电极作为工作电极, 铂丝电极作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 0.05 mol · L<sup>-1</sup> 的四乙基高氯酸铵作为体系的支持电解质.

## 2 结果与讨论

### 2.1 三蝶烯邻醌衍生物的紫外吸收光谱和荧光光谱

3 种三蝶烯邻醌衍生物乙腈溶液的紫外可见吸收光谱及荧光光谱, 如图 2 所示. 从图 2(a) 的紫外可见光谱中可知: 3 种物质中 M<sub>2</sub>OT 与 M<sub>4</sub>OT 都存在 3 个位置相近的紫外吸收峰, 分别位于 210, 280 nm 和 400~430 nm 处; 而 TOQ 则在 200, 250 nm 处有两个吸收峰, 在 400 nm 以后没有吸收峰. M<sub>4</sub>OT 与

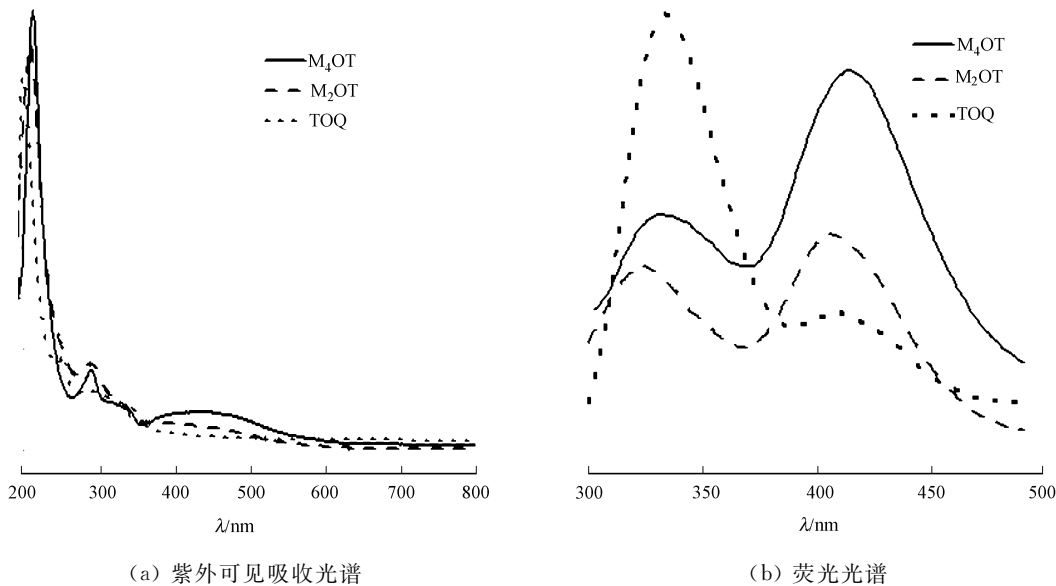


图 2 M<sub>4</sub>OT, M<sub>2</sub>OT, TOQ 乙腈溶液光谱分析

Fig. 2 Absorption and fluorescence spectra of TOQ, M<sub>4</sub>OT, M<sub>2</sub>OT in acetonitrile solution

M<sub>2</sub>OT 在 400~430 nm 处, 弱的宽吸收峰是分子内电荷转移过程(ICT)的作用结果. 这一过程可能是由作为电子供体的甲氧基团(electron donor)与作为电子受体的邻醌基团(electron acceptor)之间发生电荷转移而导致的. 由于 TOQ 中没有甲氧基, 因此, 也没有呈现 ICT 过程产生的紫外吸收峰. 当甲氧基数

量增多时,分子内的电荷转移过程逐渐增强, $M_4OT$  在  $400\sim 430\text{ nm}$  处有弱的宽吸收峰,且强于  $M_2OT$ .

从图 2(b)可知:3 种物质在  $335,420\text{ nm}$  处均呈现有两个荧光峰, $420\text{ nm}$  处的荧光峰可能为分子内电荷转移峰.这一现象表明,此类物质的电子跃迁可以产生两个荧光发射峰,但由于各分子内部的电荷分布情况不同,两个荧光峰的强度与比例存在差异.

从图 2(b)还可发现: $M_4OT$  在  $420\text{ nm}$  处的荧光峰强度在 3 种物质中最强;而  $TOQ$  在  $420\text{ nm}$  处的荧光峰可能是荧光体与溶剂间作用产生的分子间电荷转移峰.三蝶烯邻醌分子内含有的甲氧基数量越多, $420\text{ nm}$  处的荧光峰强度越强,表明  $M_2OT, M_4OT$  分子内的 ICT 过程,随着甲氧基数量增加而增强,这与紫外光谱中观察到的现象是一致的.因此,氧基对于分子内电荷转移作用具有十分重要的影响.

2.2  $M_4OT$  的荧光性质及分子内电荷转移 (ICT) 过程

2.2.1  $M_4OT$  乙腈溶液中的 ICT 过程 在实验中观察到的  $M_4OT$  乙腈溶液荧光强度,随着时间的推移会产生一系列的变化,如图 3 所示.从图 3 可知:当  $M_4OT$  完全溶解于乙腈,并在室内静置 3 h 后, $425\text{ nm}$  处的荧光峰呈现上升趋势;在静置 6 h 后,荧光强度与  $335\text{ nm}$  处的荧光峰强度相近且不再增加.推测这与溶剂和三蝶烯分子之间的相互作用有关,并且这种相互作用会影响到分子内电荷转移的效率.

2.2.2 不同溶剂对  $M_4OT$  分子的 ICT 过程的影响 溶剂的极性会影响 ICT 的过程.为此考察  $M_4OT$  在乙腈和二氯甲烷两种溶剂中的 ICT 过程,如图 4 所示.图 4(a)中的两条曲线分别为  $M_4OT$  在乙腈和二氯甲烷中的紫外可见吸收光谱图.从图 4(a)可知: $M_4OT$  在两种溶液中均呈现 3 个特征吸收峰,但较之乙腈溶液中,二氯甲烷溶液中在  $230\text{ nm}$  处的吸收峰强度明显减弱,并且产生红移.产生红移的原因可能是由于二氯甲烷极性小于乙腈,对  $n\rightarrow\pi^*$  跃迁产生影响.  $M_4OT$  中含有的碳氧双键正处于  $210\sim 250\text{ nm}$  的强吸收带,属于  $n\rightarrow\pi^*$  跃迁,因此溶剂极性减小产生吸收红移现象.

从图 2(b),4(b)可知: $M_4OT$  在乙腈溶剂中显示出两个荧光峰,分别在  $335,425\text{ nm}$  处,而在二氯甲烷溶剂

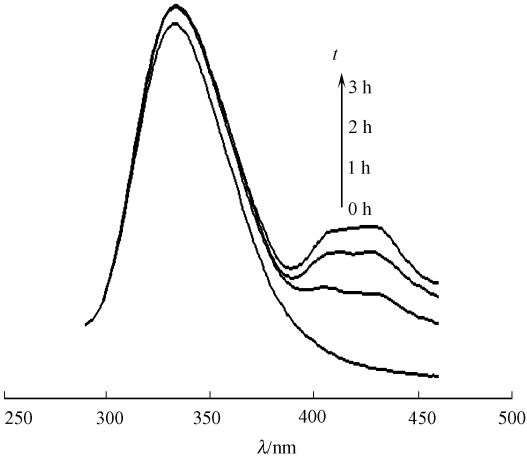


图 3 不同时间下乙腈溶液中荧光光谱的变化  
Fig. 3 Variation of fluorescence spectra in acetonitrile solution at different time

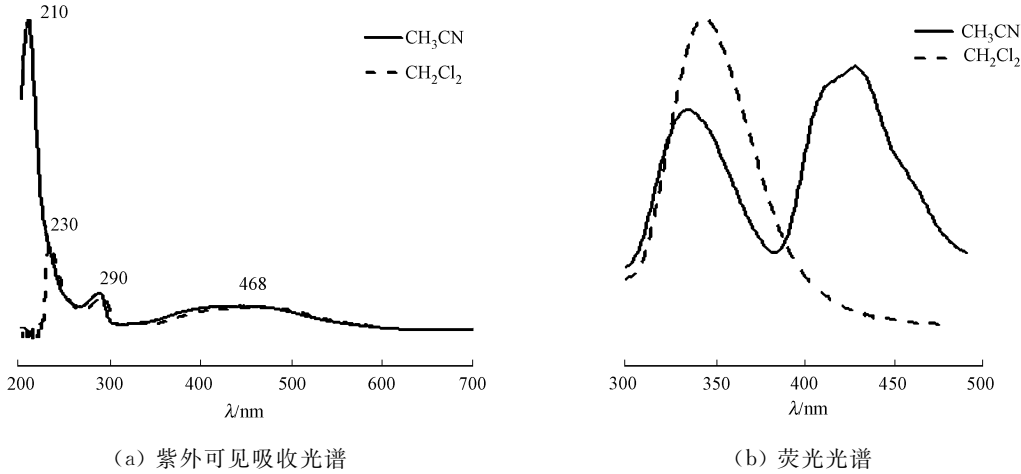


图 4  $M_4OT$  在乙腈和二氯甲烷中光谱  
Fig. 4 Spectra of  $M_4OT$  in acetonitrile and methylene dichloride solution

中却只在约  $345\text{ nm}$  处,出现了一个荧光峰,这表明  $M_4OT$  仅在乙腈溶剂中产生 ICT 过程.由此可以推断  $M_4OT$  分子中的 ICT 过程受到溶剂极性,以及溶剂化作用的共同影响,并且其他两种三蝶烯邻醌类衍生物也显示出同样的特征.

三蝶烯邻醌类衍生物含有的邻醌基团可以和一些特定的基团(如硫醇基)产生作用<sup>[8]</sup>. 产生作用的结果将会改变  $M_4OT$  分子中的 ICT 过程, 并以此作为物质检测的作用机理, 具有广泛的应用前景. 在苯环上的醌基团可以与硫醇基产生氧化还原反应, 使醌基被还原成羟基, 同时分子内的 ICT 过程会随之改变, 使其荧光性质发生改变, 如图 5 所示.

2.2.3  $M_4OT$  分子与硫醇基作用前后电荷转移过程的变化 为了研究硫醇基对  $M_4OT$  分子内电荷转移过程的影响, 将  $0.1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  高半胱氨酸(Hcys)溶液加入到  $M_4OT$  的乙腈溶液中, 通过荧光光谱的变化来研究分子中电荷转移的变化过程. 在  $M_4OT$  溶液中逐量加入高半胱氨酸后, 荧光光谱变化过程, 如图 6 所示. 从图 6 可以明显看出: 随着高半胱氨酸的加入,  $M_4OT$  在  $335\text{ nm}$  处的荧光峰有逐渐增强的趋势, 增长的幅度, 随着溶液中高半胱氨酸浓度的增加而增大; 而在  $425\text{ nm}$  处的荧光峰虽然也存在增长的趋势, 但此趋势逐渐滞缓.

根据荧光光谱的变化认为,  $M_4OT$  分子与含有硫醇基的高半胱氨酸的作用抑制了分子中的 ICT 作用, 使得受 ICT 过程影响的  $425\text{ nm}$  处的荧光发射逐渐减弱.  $M_4OT$  分子中的邻醌基可以作为光诱导电子转移过程(PET)的电子受体<sup>[9]</sup>, PET 过程会抑制分子本身的荧光性质.  $335\text{ nm}$  处荧光峰的增长正是因为高半胱氨酸将  $M_4OT$  分子中的邻醌基还原为羟基, 阻断了 PET 过程, 而使得分子本身荧光性质增强, 并且其他含有硫醇基的氨基酸(如半胱氨酸, 谷胱甘肽)与  $M_4OT$  的反应也出现了同样的现象. 因此, 这一现象可为设计选择性检测硫醇化合物的荧光传感器提供实验依据.

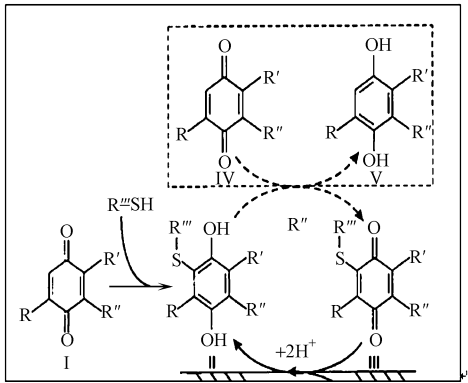


图 5 醌类物质与硫醇类物质作用机理  
Fig. 5 Mechanism of action  
of quinones with thiols

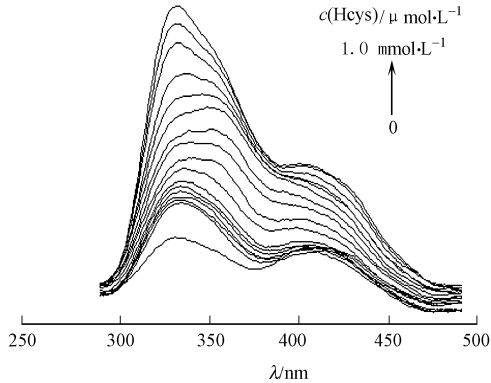


图 6 不同浓度高半胱氨酸溶液中  $M_4OT$  溶液的荧光光谱  
Fig. 6 Fluorescence spectra of  $M_4OT$  solution  
containing different concentration of homocysteine

### 2.3 三蝶烯邻醌衍生物的电化学性质

三蝶烯醌类衍生物也是一类具有特殊电化学性质的氧杂三蝶烯衍生物. 他们既具有三蝶烯的独特构型, 又含有醌基具有光电化学性质的基团, 因此具有广泛的用途<sup>[10-11]</sup>. 三蝶烯邻醌衍生物中由于含有醌基, 当与硫醇基作用时, 电化学性质将会发生改变<sup>[12-13]</sup>. 因此, 分别测定了这 3 种邻醌衍生物溶液与高半胱氨酸(Hcys)作用前后的电化学性质, 以此来考察衍生物与客体结合前后电化学性质的变化, 结果如图 7 所示. 图 7 中: 实线、虚线分别表示加入高半胱氨酸前、后的循环伏安曲线.

2.3.1 三蝶烯邻醌衍生物乙腈溶液的循环伏安曲线  $1\text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  三蝶烯邻醌衍生物乙腈溶液的循环伏安曲线, 如图 7(a) 所示. 从图 7(a) 中的实线可以看出: TOQ 的循环伏安曲线存在非常微弱的氧化还原峰, 几乎没有电催化活性. 推断这是由于 TOQ 与另外两种三蝶烯邻醌衍生物不同, 分子内不存在甲氧基团. 因此, 无法形成有效的电子供体——受体对, 电化学信号较为微弱.  $M_2OT$  与 TOQ 相比较, 分子中多两个甲氧基团.

从图 7(b) 中的实线可以看出:  $M_2OT$  在  $-0.32\text{ V}$  处出现了一对氧化还原峰, 并且还原峰较为明显, 这对氧化还原峰为甲氧基团与邻醌基团相互作用的结果. 与 TOQ 和  $M_2OT$  都不同的是,  $M_4OT$  的循环伏安曲线中出现两个还原峰, 一个还原峰的位置与  $M_2OT$  的还原峰相近, 约在  $-0.3\text{ V}$  处, 另一个还原峰位置约在  $0.2\text{ V}$  处左右. 这是因为  $M_4OT$  中存在两对邻甲氧基团, 处在两个不同位置的甲氧基对与邻醌基作用时, 邻醌基团会出现两个氧化还原过程, 说明有一组甲氧基与邻醌基作用时邻醌基更容

易被还原,因而还原点位更低.

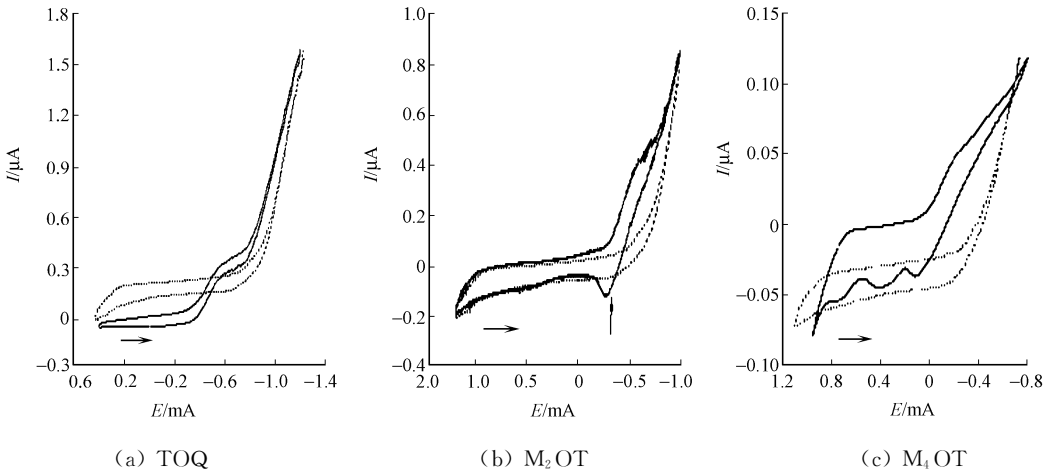


图 7 加入高半胱氨酸前后的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammetry curves in the absence and presence of homocysteine

2.3.2 三蝶烯邻醌衍生物与高半胱氨酸反应前后的电化学性质变化 从图 7(a)中可知:反应后的循环曲线更加平滑,几乎没有氧化还原峰存在.认为高半胱氨酸中的硫醇基与 TOQ 结合之后,苯环上的邻醌基团被还原成了羟基,更加减弱了 TOQ 的电催化氧化还原活性,使得循环伏安曲线上没有氧化还原峰存在.

在同样的条件下,测定了 6,7-2-甲氧基-2,3,6,7-4-邻醌基三蝶烯( $M_2OT$ )与高半胱氨酸反应后的循环伏安曲线,如图 7(b)中的虚线所示.与图 7(a)中的虚线图相似, $M_2OT$  显示出同样的实验现象,而且这一变化更为明显.图 7(c)的虚线显示的是  $M_4OT$  在加入  $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  高半胱氨酸后的循环伏安曲线.从图 7(b)虚线显示: $M_4OT$  与高半胱氨酸反应之后,两对氧化还原峰都消失了.这说明邻醌基团被还原后与两组甲氧基之间已经不存在电荷转移作用,也表明在三蝶烯邻醌类衍生物分子结构中引入甲氧基团作为电子供体,可以改变物质的电化学信号,使得主体分子对客体分子识别的电化学信号更加明显,变化也更加灵敏.

3 结论

以三蝶烯邻醌衍生物为研究对象,研究分子中不同比例的甲氧基/羰基对它们性质的影响.通过光谱及电化学表征,观察到甲氧基团的数量增加,不但会使 425 nm 处的荧光峰的强度增强,还会使邻醌基团的电化学还原峰位置发生变化.这说明不同位置上的甲氧基团对邻醌基团的电荷转移作用,使还原电位发生差异.

当 Hcys 与三蝶烯邻醌衍生物分子发生作用时,邻醌基团发生转变,PET 和 ICT 过程会被阻断,继而分子的荧光峰强度会发生改变,电化学谱上的氧化还原峰的位置与强度也会随之改变.这些为进一步设计出可以灵敏、快速检测高半胱氨酸的光电识别传感器提供了数据支撑.

参考文献:

[1] ROY X,CHONG J H,PATRICK B O. Molecular scaffolding of prussian blue analogues using a phenanthroline-extended triptycene ligand[J]. Cryst Growth Des,2011,11(10):4551-4558.

[2] ZHAO Jian-min,ZONG Qian-shou,CHEN Chuan-feng. Complexation of triptycene-based macrotricyclic host toward (9-anthracylmethyl)benzylammonium salt: A  $\text{Ba}^{2+}$  selective fluorescence probe[J]. J Org Chem,2010,75(15):5092-5098.

[3] INAGAKI S,YAMAMURA K,NAKASUJI K,et al. Charge-transfer transition for symmetry-forbidden charge-transfer interaction in 1,4-dihydro-1,4-bis(dicyanomethylene) triptycenes[J]. J Am Chem Soc,1981,103(8):2093-2094.

[4] ZHAO Jian-min,LU Hai-yan,CAO Jing,et al. Highly selective synthesis of triptycene o-quinone derivatives and

- their optical and electrochemical properties[J]. *Tetrahedron Letters*, 2009, 50(2): 219-222.
- [5] RAJ C R, KITAMURA F, OHSAKA T. Electrochemical and in situ FTIR spectroscopic investigation on the electrochemical transformation of 4-aminothiophenol on a gold electrode in neutral solution[J]. *Langmuir*, 2001, 17(23): 7378-7386.
- [6] PAOLA M, NAPOLITANO A, WESTERHOF W. A Reactive ortho-quinone generated by tyrosinase-catalyzed oxidation of the skin depigmenting agent monobenzene: Self-coupling and thiol-conjugation reactions and possible implications for melanocyte toxicity[J]. *Chem Res Toxicol*, 2009, 22(8): 1398-1405.
- [7] SPYROUDIS S, XANTHOPOULOU N. Triptycene quinones in synthesis: Preparation of triptycene cyclopentenone and its reactivity as a dienophile[J]. *J Org Chem*, 2002, 67(13): 4612-4614.
- [8] GONG K P, ZHU Xiao-zhang, ZHAO R, et al. Rational attachment of synthetic triptycene orthoquinone onto carbon nanotubes for electrocatalysis and sensitive detection of thiols[J]. *Anal Chem*, 2005, 77(24): 8158-8165.
- [9] JIANG Yi, CAO Jing, ZHAO Jian-min. Synthesis of a triptycene-derived bisparaphenylene-34-crown-10 and its complexation with both paraquat and cyclobis(paraquat-p-phenylene)[J]. *J Org Chem*, 2010, 75(5): 1767-1770.
- [10] ZHAO Jian-ming, LU Hai-yan, CAO Jing, et al. Highly selective synthesis of triptycene *o*-quinone derivatives and their optical and electrochemical properties[J]. *Tetrahedron Letters*, 2009, 50(2): 219-222.
- [11] ZHU Xiao-zhang, CHEN Chuan-feng. Triptycene quinones: Synthesis and structure[J]. *J Org Chem*, 2005, 70(3): 917-924.
- [12] SCHEIB S, CAVA M P, BALDWIN J W, et al. The donor- $\sigma$ -acceptor system derived from triptycenequinone and tetrathiafulvalene[J]. *J Org Chem*, 1998, 63(4): 1198-1204.
- [13] LIAO Chun-yen, ZEN Jyh-myng. Development of a method for total plasma thiols measurement using a disposable screen-printed carbon electrode coupled with a  $\text{MnO}_2$  reactor[J]. *Sensors and Actuators B*, 2008, 129(2): 896-902.

## Study on the Fluorescent and Electrochemical Properties of Triptycene Orthoquinone

WU Qiong, SUN Xiang-ying, LI Fang

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** The fluorescence and electrochemical properties of triptycene orthoquinone derivatives were studied. Differences of their optical properties were also studied through fluorescence spectra. Furthermore influence of methoxy/carbonyl ratio in the intramolecular charge transfer process of triptycene orthoquinone derivatives was observed. We also focus on the fluorescence properties of 6,7,12,13-4-methoxy-2,3-dioxoquinone triptycene ( $\text{M}_4\text{OT}$ ) which showed the mechanism of charge transfer process in homocysteine through cyclic voltammetry curves. Results showed that the keys of changing fluorescence and electrochemical properties of  $\text{M}_4\text{OT}$  were PET and ICT in the molecule. Changes of functional group blocked PET. As well the fluorescence intensity and positions of oxidation and reduction peaks also changed.

**Keywords:** triptycene orthoquinone derivatives; intramolecular charge transfer; fluorescence; electrochemistry

(责任编辑: 陈志贤      英文审校: 熊兴泉)