

基于 Au^{3+} 和 I^- 构建的单-(6-二乙烯三胺-6-去氧)- β -环糊精超分子荧光开关

鲁佳佳 杨俊丽 古捷 杨举 高振杰
苏丽娇 陶欣 袁明伟* 杨丽娟*

(云南民族大学化学与环境学院 云南省高校智能超分子化学重点实验室 生物基材料绿色制备技术国家地方联合工程中心 昆明 650500)

摘要 选用绿色高效的方法合成了具有较好水溶性的单-(6-二乙烯三胺-6-去氧)- β -环糊精(3N- β -CD), 通过核磁共振氢谱(^1H NMR)和高分辨质谱(HRMS)对其结构进行表征. 用合成的 3N- β -CD 作为荧光探针对水溶液中的 27 种离子进行检测, 发现 Au^{3+} 和 I^- 能使 3N- β -CD 的荧光猝灭. 进一步通过荧光滴定、Job 曲线、核磁共振、红外光谱、离子干扰、时间响应对 3N- β -CD 检测 Au^{3+} 和 I^- 的性能进行了研究. 结果表明, Au^{3+} 的最低检测限为 $2.73 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 与 3N- β -CD 络合的化学计量比为 1 : 1; I^- 的最低检测限为 $1.44 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 与 3N- β -CD 络合的化学计量比为 2 : 1; 表明该探针可以灵敏地检测 Au^{3+} 和 I^- . 此外, 当 I^- 加入 3N- β -CD 与 Au^{3+} 的混合溶液中, 3N- β -CD 的荧光强度会逐渐恢复; 有趣的是, 当 Au^{3+} 加入 3N- β -CD 与 I^- 的混合溶液中, 3N- β -CD 的荧光强度也会逐渐恢复. 表明 Au^{3+} 与 I^- 可作为荧光“开-关”来控制 3N- β -CD 的荧光发光行为, 从而使 Au^{3+} 和 I^- 实现互相检测. 并在此基础上设计了控制 3N- β -CD 荧光开-关的逻辑门. 该研究为 3N- β -CD 作为荧光“开-关”传感器的研究与应用提供了新的实验思路.

关键词 单-(6-二乙烯三胺-6-去氧)- β -环糊精; 金离子; 碘离子; 荧光开-关; 逻辑门

Mono-(6-diethylenetriamine-6-deoxy)- β -cyclodextrin Supramolecular Fluorescent Switch Constructed Based on Au^{3+} and I^-

Lu, Jiajia Yang, Junli Gu, Jie Yang, Ju Gao, Zhenjie
Su, Lijiao Tao, Xin Yuan, Mingwei* Yang, Lijuan*

(Key Laboratory of Intelligent Supramolecular Chemistry at the University of Yunnan Province, National and Local Joint Engineering Research Center for Green Preparation Technology of Biobased Materials, School of Chemistry & Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500)

Abstract Mono-(6-diethylenetriamine-6-deoxy)- β -cyclodextrin (3N- β -CD) with the good water solubility was synthesized by a green and efficient method, and its structure was characterized by ^1H NMR and HRMS. 3N- β -CD was used as a fluorescent probe to detect 27 kinds of ions in aqueous solution. The results showed that the fluorescence of 3N- β -CD was quenched by Au^{3+} and I^- . The performance of 3N- β -CD for detecting Au^{3+} and I^- was further explored by fluorescence titration, Job curve, nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy, ion interference and time response. The results displayed that the minimum detection limit of 3N- β -CD for Au^{3+} was $2.73 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ and the binding stoichiometry ratios of 3N- β -CD with Au^{3+} was 1 : 1, while the minimum detection limit of 3N- β -CD for I^- was $1.44 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ and the binding stoichiometry ratios of 3N- β -CD with I^- was 2 : 1. In addition, the fluorescence intensity of 3N- β -CD gradually recovered when I^- was added into the mixed solution of 3N- β -CD and Au^{3+} . Interestingly, the fluorescence intensity of 3N- β -CD also gradually recovered when Au^{3+} was added into the mixed solution of 3N- β -CD and I^- . The results exhibited that Au^{3+} and I^- could be used as fluorescence “on-off-on” to control the fluorescence behavior of 3N- β -CD, and thus enabled Au^{3+} and I^- to detect each other. On this basis, the logic gate controlling 3N- β -CD fluorescence switch was designed. This work provides a

* Corresponding authors. E-mail: yanglijy@163.com; yuanmingwei@163.com

Received November 15, 2021; revised January 17, 2022; published online January 27, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21762051), the Program for Innovative Research Team (in Science and Technology) in University of Yunnan Province and Yunnan Provincial Department of Education Science Research Fund.

国家自然科学基金(No. 21762051)、云南省高校有机功能分子及材料科技创新团队和云南省教育厅科学研究基金资助项目.

new approach for the research and application of 3N- β -CD as a fluorescence “on-off-on” sensor.

Keywords mono-6-diethylenetriamine- β -cyclodextrin; gold ion; iodine ion; fluorescent switch; logic gate

金是一种比较常见的重金属,具有良好的化学、物理性质以及独特的生物活性^[1-6],被广泛应用于镀金^[7]、医药^[8]、材料^[9]、传感^[10]和催化^[11]等领域.研究表明,金离子及其络合物可用于癌症、肿瘤等重大疾病的治疗^[12-15],而一些含金的药物也在生物医学上被广泛研究使用^[16-19].此外,纳米金可与有机化合物或无机材料进行组装,构建性能良好的复合材料,用于催化、传感和吸附研究^[20-22].尽管金离子在各个领域具有诸多应用,但也有研究证明,含 Au^{3+} 药物在一定浓度下具有潜在的毒性^[23].它会与 DNA 紧密结合或导致其裂解,还会对蛋白质造成破坏,从而损坏人体的肝脏、肾脏和神经系统.鉴于此,探索一种简便、高效、快速的方法来检测生物体内金衍生物的含量及代谢过程显得十分重要,这在医学、生理学的研究上也具有重要意义.碘在自然界中广泛存在,是人体用来维持生理机能的必需元素,也是动物体合成必需甲状腺激素的一种重要原料,所以,人体缺乏碘会导致人体甲状腺激素含量减少,使甲状腺功能低下,导致智力和体力的发育性障碍.同时,碘和含碘化合物在一些催化、传导反应中也有重要的作用^[24-25].虽然摄入适量的碘有助于促进生长发育,但过量摄入也会引起一些甲状腺疾病,如甲状腺功能减退、甲状腺肿大、甲状腺癌等^[26].因此,实现碘离子的有效检测和控制,对人体健康具有重要意义.

目前,荧光探针常被用于物质的检测与标记,也因其操作简便^[27-28]、响应即时^[29]和灵敏度高而用于各种离子的检测^[30-32].近年来,大环化合物由于其独特的结构及易于修饰等特点,在传感检测等领域被广泛运用^[33].作为继冠醚之后的第二代大环分子,环糊精具有良好主体络合能力和较好的生物相容性,一直以来都保持着经久不衰的地位.迄今为止,已有许多研究者成功地将环糊精应用于离子检测中.例如,Maniyazagan 等^[34]成功制备了 β -环糊精与 *N*-苯基-1-萘胺(NPN)的包合物,作为用来检测过渡金属 Pd^{2+} 的荧光传感器;Hu 等^[35]报道了一种环糊精碳纳米点的制备,并将环糊精碳纳米点材料作为荧光传感器用于水溶液中 Ag^{+} 的检测;Sivakumar 等^[36]制备了依托度酸(ETD)与 β -CD 的包合物 ETD/ β -CD,当 Ba^{2+} 加入包合物溶液中时,包合物荧光强度急剧增加,证明 ETD/ β -CD 包合物能作为探针检测水溶液中的 Ba^{2+} ,检测限为 $7.7 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$.

本文合成了单-(6-二乙烯三胺-6-去氧)- β -环糊精(3N- β -CD)(图 1),并将其作为荧光探针用于检测水溶液中的 15 种阳离子和 12 种阴离子,发现仅有 Au^{3+} 和 I^{-}

能使探针 3N- β -CD 的荧光发生猝灭,而其它阳离子和阴离子的存在对其荧光强度无显著影响.此外,研究发现当 I^{-} 加入 3N- β -CD 与 Au^{3+} 的混合溶液时,3N- β -CD 的荧光强度能够逐渐恢复;同样地,当 Au^{3+} 加入 3N- β -CD 与 I^{-} 的混合溶液后,3N- β -CD 的荧光强度也会逐渐恢复.说明 Au^{3+} 与 I^{-} 可互相作为荧光“开-关”控制 3N- β -CD 的荧光发光行为,从而实现 Au^{3+} 与 I^{-} 的相互检测.基于此,还设计了控制 3N- β -CD 荧光开-关的逻辑门,构建了双开关传感系统.该超分子体系的荧光传感如图 2 所示.

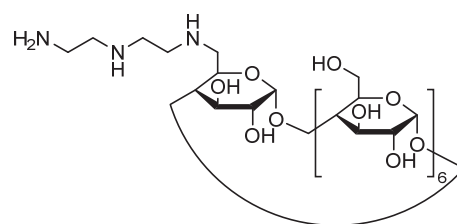


图 1 3N- β -CD 结构示意图

Figure 1 Schematic diagram of 3N- β -CD structure

1 结果与讨论

1.1 3N- β -CD 对阳离子和阴离子的检测

准确配制浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 3N- β -CD 溶液,分别将 1.2 equiv.相同浓度($1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)的 15 种阳离子溶液(Au^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cs^{+} , Cu^{2+} , K^{+} , Li^{+} , Mg^{2+} , Na^{+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Rb^{+})加入 3N- β -CD 溶液中.配制浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 3N- β -CD 溶液,分别将 0.5 equiv.相同浓度($1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)的 12 种阴离子溶液(Cl^{-} , F^{-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , NO_2^{-} , HSO_3^{-} , CO_3^{2-} , HCO_3^{-} , Br^{-} , SO_4^{2-} , NO_3^{-} 和 I^{-})加入 3N- β -CD 溶液中.在激发波长为 225 nm,激发狭缝为 10 nm,发射狭缝为 10 nm 的条件下,采用荧光分光光度计对 3N- β -CD 溶液的荧光性能进行测试.3N- β -CD 对离子的选择性如图 3 所示: Au^{3+} 和 I^{-} 都使 3N- β -CD 的荧光强度显著降低并趋于猝灭,而其他离子对 3N- β -CD 的荧光强度并无显著影响,这表明 3N- β -CD 对 Au^{3+} 和 I^{-} 有较好的选择性.

1.2 Au^{3+} 和 I^{-} 的荧光光谱滴定

采用荧光滴定实验研究了 3N- β -CD 与 Au^{3+} , I^{-} 之间的相互作用.固定 3N- β -CD 的浓度不变($1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$),通过改变 Au^{3+} 浓度(0.00, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.80, 1.00, 1.20, 1.40, 1.60, 1.80, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00 equiv.),制备一系列的 3N- β -CD 和 Au^{3+} 混合水溶液;再

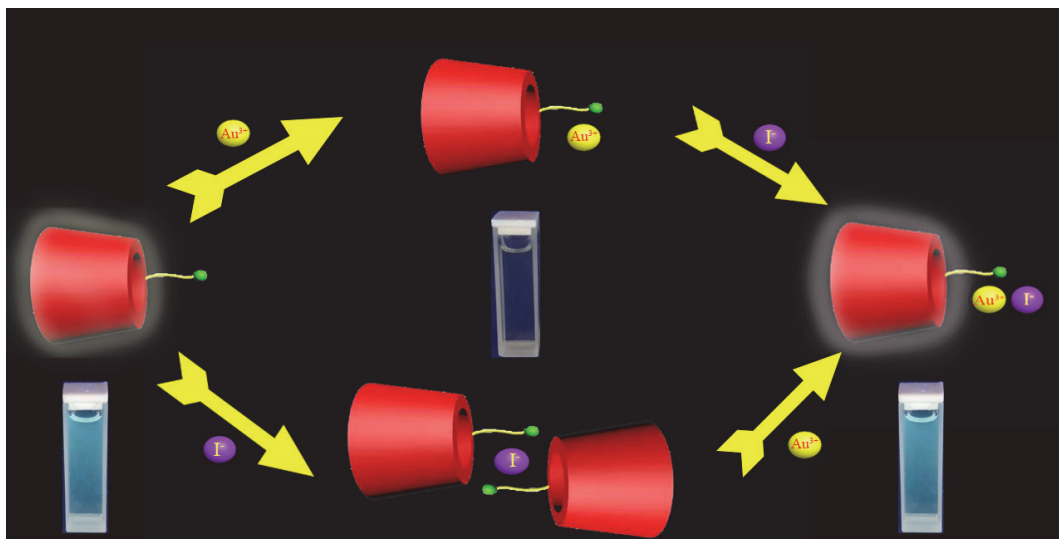


图2 单-(6-二乙烯三胺-6-去氧)-β-环糊精与 Au^{3+} 、 I^- 构建的超分子荧光传感示意图

Figure 2 Schematic diagram of supramolecular fluorescence sensing constructed by mono-(6-diethylenetriamine-6-deoxy)-β-cyclodextrin and Au^{3+} , I^-

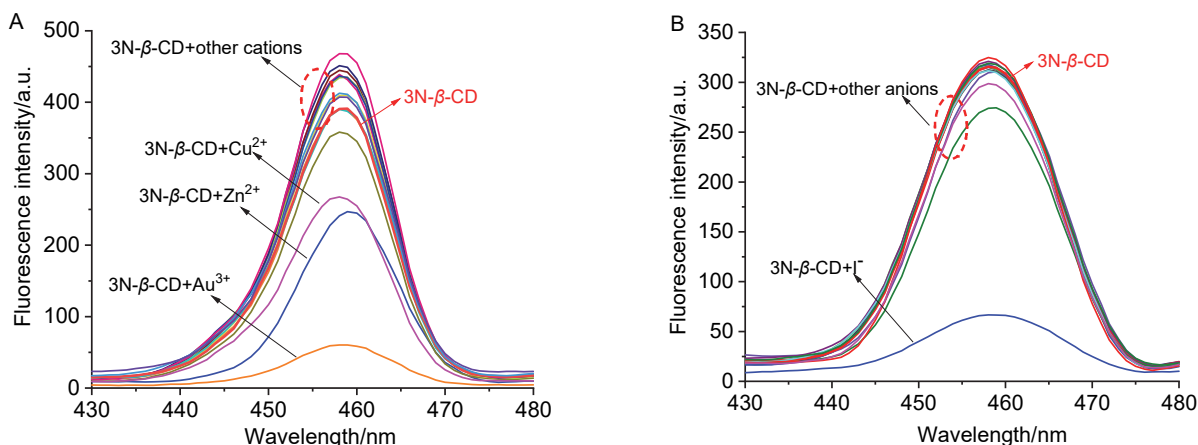


图3 探针 3N-β-CD 与阳离子和阴离子的荧光光谱图

Figure 3 Fluorescence spectra of probe 3N-β-CD with cations and anions

固定 3N-β-CD 的浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 通过改变 I^- 浓度 (0.00, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20, 0.24, 0.28, 0.32, 0.36, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90 equiv.), 制备一系列的 3N-β-CD 和 I^- 混合水溶液, 分别测定荧光光谱. 如图 4 所示: 3N-β-CD 的荧光强度随 Au^{3+} 和 I^- 的浓度增加而逐渐降低, 当二者增加到一定浓度值时, 3N-β-CD 的荧光趋于猝灭 (图 4A, 4C). 且在一定范围内, 3N-β-CD 的荧光强度与 Au^{3+} 和 I^- 的浓度呈现良好的线性关系 (图 4B, 4D), Au^{3+} 线性方程为: $Y = 385.9194 - 3054.3128X$, $R^2 = 0.9904$; I^- 的线性方程为: $Y = 312.1849 - 4303.2429X$, $R^2 = 0.9981$.

经公式^[37-38]计算, 3N-β-CD 对 Au^{3+} 的最低检测限为 $2.73 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 对 I^- 的最低检测限为 $1.44 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$. 表明 3N-β-CD 检测 Au^{3+} 和 I^- 的灵敏度较高, 可作为荧光探针对于水溶液中的 Au^{3+} 和 I^- 进行定量检测.

1.3 3N-β-CD 与 Au^{3+} 和 I^- 的结合模式

通过 Job 法^[39-42]可以确定 3N-β-CD 与 Au^{3+} 和 I^- 络合的化学计量比, 使 3N-β-CD 与 Au^{3+} 的总浓度不变, 为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 保证 Au^{3+} 的摩尔分数在 0~1 之内变化, 配制一系列 3N-β-CD 与 Au^{3+} 的混合溶液; 使 3N-β-CD 与 I^- 的总浓度不变, 为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 保证 I^- 的摩尔分数在 0~1 之内变化, 配制一系列 3N-β-CD 与 I^- 的混合溶液, 分别测试两个混合体系的荧光光谱. 根据荧光测试结果, 以 Au^{3+} 和 I^- 的摩尔分数作为横坐标, 荧光强度差 $F - F_0$ (F 表示 Au^{3+} 或 I^- 以不同的物质的量比与 3N-β-CD 混合时的荧光强度, F_0 表示只有 Au^{3+} 或 I^- 存在时的荧光强度) 乘以摩尔分数为纵坐标, 绘制 3N-β-CD 与 Au^{3+} 和 I^- 的 Job 曲线. 如图 5A 所示, 3N-β-CD 与 Au^{3+} 识别体系的荧光强度差值在摩尔分数等于 0.5 时达到最大值, 说明 3N-β-CD 与 Au^{3+} 的络合比为 1:1, 而

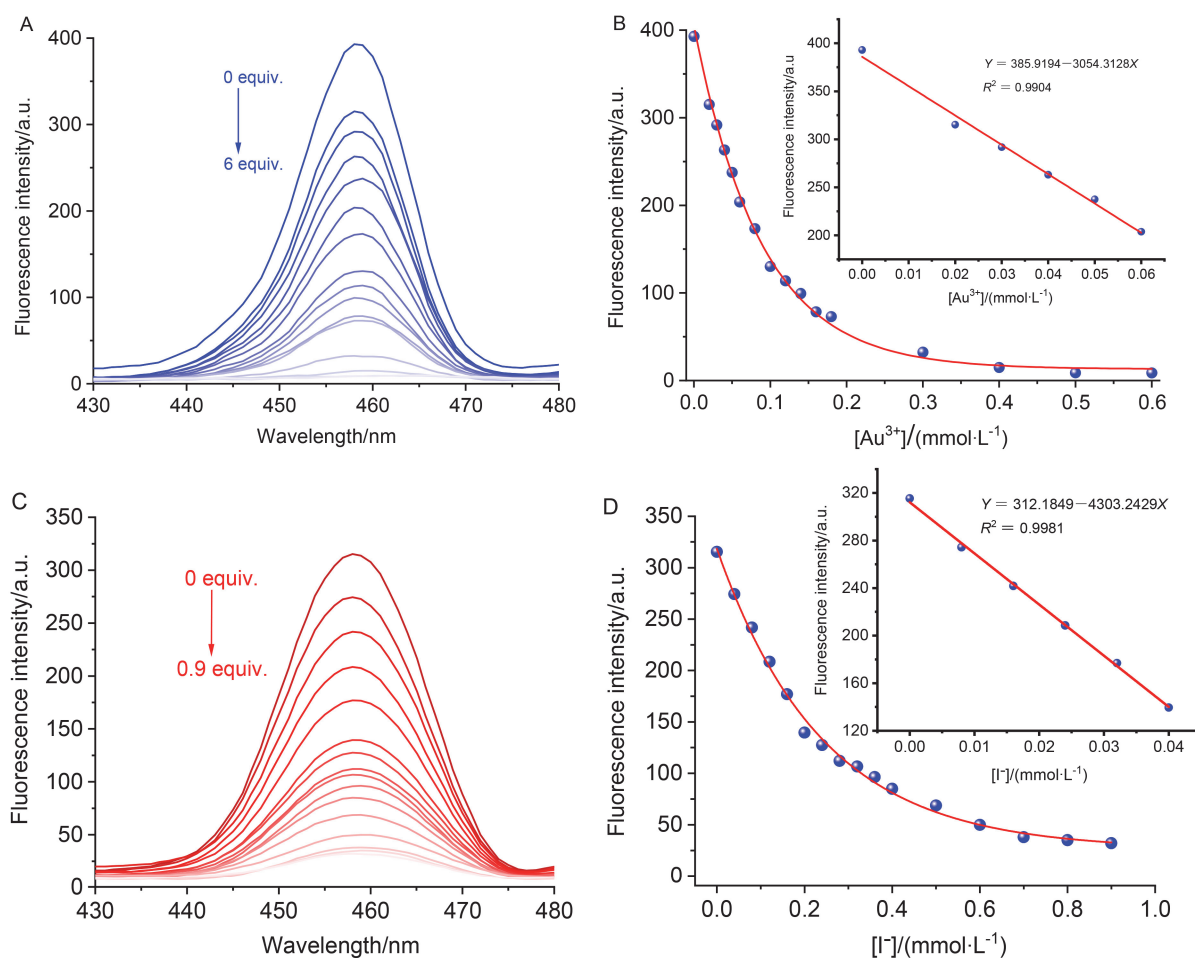


图 4 (A) Au^{3+} 浓度对 3N- β -CD 的荧光强度影响光谱图; (B) Au^{3+} 浓度与 3N- β -CD 的荧光强度线性拟合曲线图; (C) I^- 浓度对 3N- β -CD 的荧光强度影响光谱图; (D) I^- 浓度与 3N- β -CD 的荧光强度线性拟合曲线图

Figure 4 (A) Spectra of the effect of Au^{3+} concentration on fluorescence intensity of 3N- β -CD; (B) Linear fitting curve of fluorescence intensity between Au^{3+} concentration and 3N- β -CD; (C) Spectra of the effect of I^- concentration on the fluorescence intensity of 3N- β -CD; (D) Linear fitting curve of fluorescence intensity between I^- concentration and 3N- β -CD

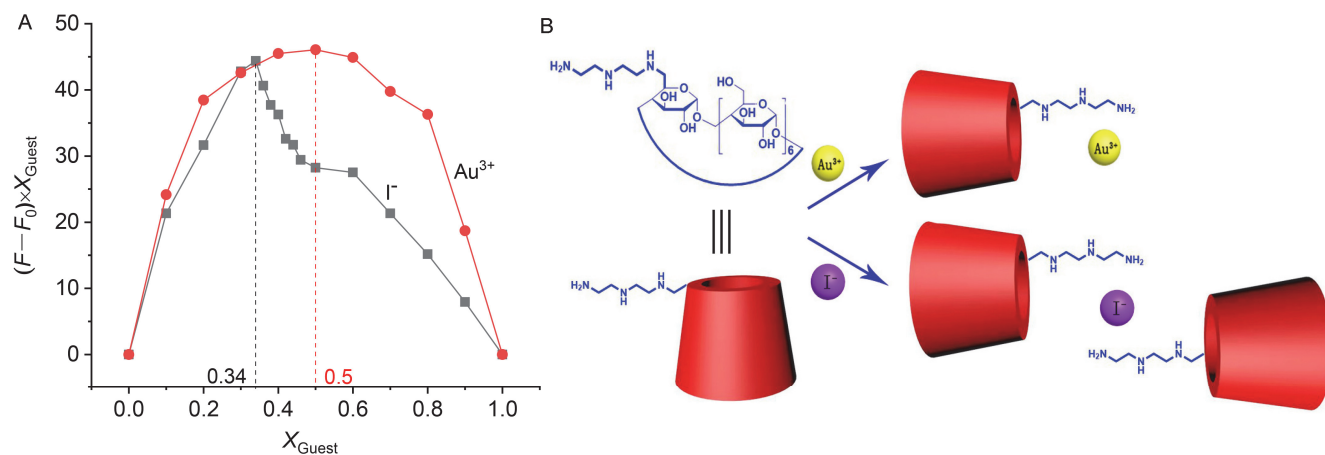


图 5 (A) 3N- β -CD 与 Au^{3+} 和 I^- 的 Job 曲线; (B) 3N- β -CD 与 Au^{3+} 和 I^- 的结合模式图

Figure 5 (A) Job curve of 3N- β -CD and Au^{3+} and I^- ; (b) The binding mode of 3N- β -CD with Au^{3+} and I^-

3N- β -CD 与 I^- 识别体系在 0.34 时达到最大值, 说明 3N- β -CD 与 I^- 的络合比为 2 : 1. 构建了 3N- β -CD 与 Au^{3+} 和 I^- 的结合模式如图 5B 所示.

1.4 3N- β -CD 与 Au^{3+} 和 I^- 的时间响应

考察了 3N- β -CD 检测 Au^{3+} 和 I^- 的时间响应性. 分别配置 10 mL 3N- β -CD (1×10^{-4} mol/L) 与 Au^{3+} (1.2

equiv.)的混合溶液, 以及 3N- β -CD (2×10^{-4} mol/L)与 Γ^{-} (0.5 equiv.)混合溶液, 每隔 1 min 测定一次溶液的荧光强度. 结果如图 6 所示, 3N- β -CD 与 Au^{3+} 和 Γ^{-} 的络合速度都极快, 约 1 min 内就完成络合并保持稳定, 说明该探针能快速检测 Au^{3+} 和 Γ^{-} .

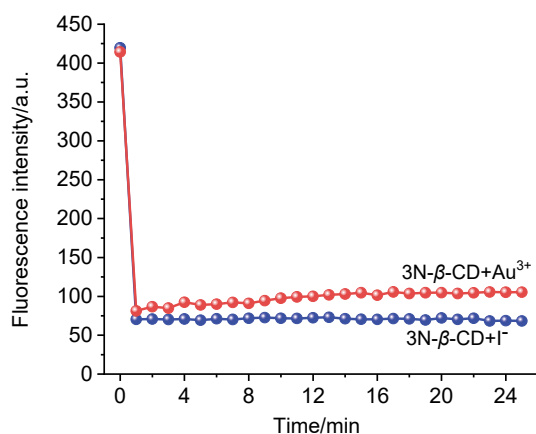
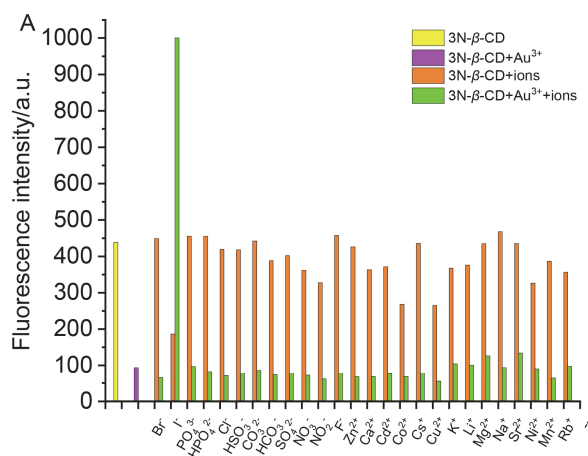


图 6 3N- β -CD 检测 Au^{3+} 和 Γ^{-} 的时间响应

Figure 6 Time response of Au^{3+} and Γ^{-} detected by 3N- β -CD

1.5 离子干扰实验

探究了 3N- β -CD 对 Au^{3+} 和 Γ^{-} 的选择性能和抗干扰能力, 选用了 15 种常见的阳离子(Au^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cs^{+} , Cu^{2+} , K^{+} , Li^{+} , Mg^{2+} , Na^{+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} 和 Rb^{+})和 12 种常见的阴离子(Cl^{-} , F^{-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , NO_2^{-} , HSO_3^{-} , CO_3^{2-} , HCO_3^{-} , Br^{-} , SO_4^{2-} , NO_3^{-} 和 Γ^{-})对 3N- β -CD 检测 Au^{3+} 和 Γ^{-} 的抗干扰能力进行研究. 在 3N- β -CD (1×10^{-4} mol/L)与 Au^{3+} (1.2 equiv.)的混合溶液以及 3N- β -CD (2×10^{-4} mol/L)与 Γ^{-} (0.5 equiv.)的混合溶液中, 分别加入 1.2 equiv.的 15 种阳离子溶液和 12 种阴离子溶液, 二者的抗干扰性能测试



如图 7 所示: 当 3N- β -CD 与 Au^{3+} 混合体系中加入 26 种不同的离子时, 发现 Γ^{-} 能使该体系的荧光强度立即恢复, 而其它离子的存在依旧使 3N- β -CD 的荧光强度保持下降的趋势, 不会造成干扰(图 7A). 而在 3N- β -CD 与 Γ^{-} 混合体系中加入 26 种离子时, 发现 Au^{3+} 也能使该体系的荧光强度立即恢复, 并且其它离子的存在也不会造成干扰(图 7B). 以上结果说明, 3N- β -CD 对 Au^{3+} 和 Γ^{-} 的检测具有较好的选择性, 并且 Au^{3+} 和 Γ^{-} 分别对 3N- β -CD 与 Au^{3+} 混合体系和 3N- β -CD 与 Γ^{-} 混合体系的荧光强度具有恢复作用, 因此可将 Au^{3+} 与 Γ^{-} 作为控制 3N- β -CD 的荧光变化的“开-关”, 实现 Au^{3+} 与 Γ^{-} 的相互检测.

1.6 Γ^{-} 与 Au^{3+} 恢复荧光的荧光光谱滴定

为了进一步验证 Γ^{-} 和 Au^{3+} 可作为该传感器的控制“开-关”, 分别研究了 Γ^{-} 对 3N- β -CD 与 Au^{3+} 混合体系, 以及 Au^{3+} 对 3N- β -CD 与 Γ^{-} 混合体系的相互作用. 在 3N- β -CD (1×10^{-4} mol/L)与 Au^{3+} (1.2 equiv.)混合溶液中加入一系列不同浓度的 Γ^{-} 溶液, 发现 3N- β -CD 的荧光强度随 Γ^{-} 浓度的增加逐渐恢复, 且 Γ^{-} 浓度与 3N- β -CD 的荧光强度呈现较好的线性关系: $Y = 95.4162 + 39170X$, $R^2 = 0.9908$ (图 8A). 在 3N- β -CD (2×10^{-4} mol/L)与 Γ^{-} (0.5 equiv.)混合溶液中加入一系列不同浓度的 Au^{3+} 溶液后, Au^{3+} 也能使 3N- β -CD 的荧光强度逐渐恢复, 且 Au^{3+} 浓度与 3N- β -CD 的荧光强度也呈现较好的线性关系: $Y = 65.8472 + 1585.7136X$, $R^2 = 0.9900$ (图 8B). 结果表明, Γ^{-} 和 Au^{3+} 与 3N- β -CD 具有良好的相互作用, 可作为控制 3N- β -CD 荧光传感器的“开-关”.

1.7 识别机理的探究

通过核磁滴定对 3N- β -CD 与 Au^{3+} 和 Γ^{-} 的络合行为进行研究. 如图 9 所示, 在 3N- β -CD 中加入 Au^{3+} 后, 位于 3N- β -CD 小口端的 H-5、H-6 的化学位移向高场移动,

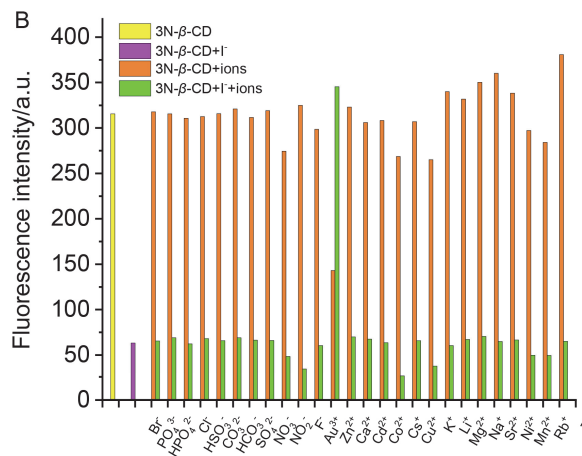


图 7 (A) 26 种离子对 3N- β -CD 检测 Au^{3+} 的干扰图; (B) 26 种离子对 3N- β -CD 检测 Γ^{-} 的干扰图

Figure 7 (A) Interference pattern of 26 ions on 3N- β -CD detection of Au^{3+} ; (B) Interference pattern of 26 ions on 3N- β -CD detection of Γ^{-}

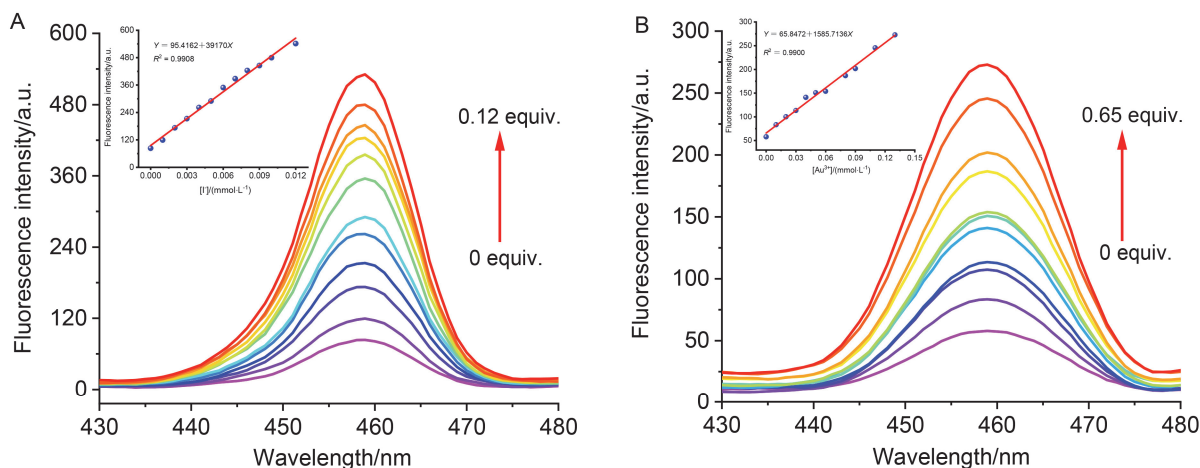


图8 (A) I^- 浓度对 3N- β -CD 与 Au^{3+} 混合水溶液的荧光强度影响光谱图; (B) Au^{3+} 浓度与 3N- β -CD 与 I^- 混合水溶液的荧光强度影响光谱图

Figure 8 (A) Effect of I^- concentration on the fluorescence intensity of 3N- β -CD and Au^{3+} aqueous solution; (B) Fluorescence intensity of Au^{3+} concentration and 3N- β -CD and I^- mixed aqueous solution affected the spectra

而二乙烯三胺上 CH_2 的质子峰向低场移动且强度减弱(图 9d), 推测是由于 Au^{3+} 与环糊精侧链上胺基的配位作用, 发生分子内电荷转移, 使得体系中相关 H 的化学位移发生变化; 在 3N- β -CD 与 Au^{3+} 混合体系中继续加入 I^- 之后, 二乙烯三胺上 CH_2 处的质子峰向高场移动(图 9e), 推测是 I^- 与混合体系中的 Au^{3+} 发生络合, 释放出 3N- β -CD, 使其荧光恢复, 3N- β -CD 小口端的 H-5、H-6 向高场偏移^[43]. 在 3N- β -CD 与 I^- 体系中, 随着 I^- 的加入, 位于 3N- β -CD 小口端处的 H-5、H-6 和二乙烯三胺上 CH_2 的信号峰向低场移动(图 9b), 推测是 I^- 与 3N- β -CD 发生分子内电荷转移, 导致 H 的化学位移发生变化; 而基于

I^- 的重原子效应^[44], 3N- β -CD 与 I^- 作用后荧光发生猝灭. 在 3N- β -CD 与 I^- 混合体系中继续加入 Au^{3+} 之后, 3N- β -CD 端口处的 H-5、H-6 以及二乙烯三胺上 CH_2 处 H 的化学位移向高场偏移(图 9-a), 推测是加入的 Au^{3+} 与体系中的 I^- 发生了络合, 释放出 3N- β -CD, 使其荧光得以恢复.

通过傅里叶红外光谱也可看出(图 10), 加入 Au^{3+} 后, 3N- β -CD 在 1644 cm^{-1} 处 NH_2 的弯曲振动峰发生红移; 而加入 I^- 后, 位于 1644 cm^{-1} 处的 NH_2 的峰也发生了明显的红移, 以上结果表明, 3N- β -CD 与 Au^{3+} 和 I^- 的络合都与 3N- β -CD 上的胺基发生作用, 该结果与核磁滴

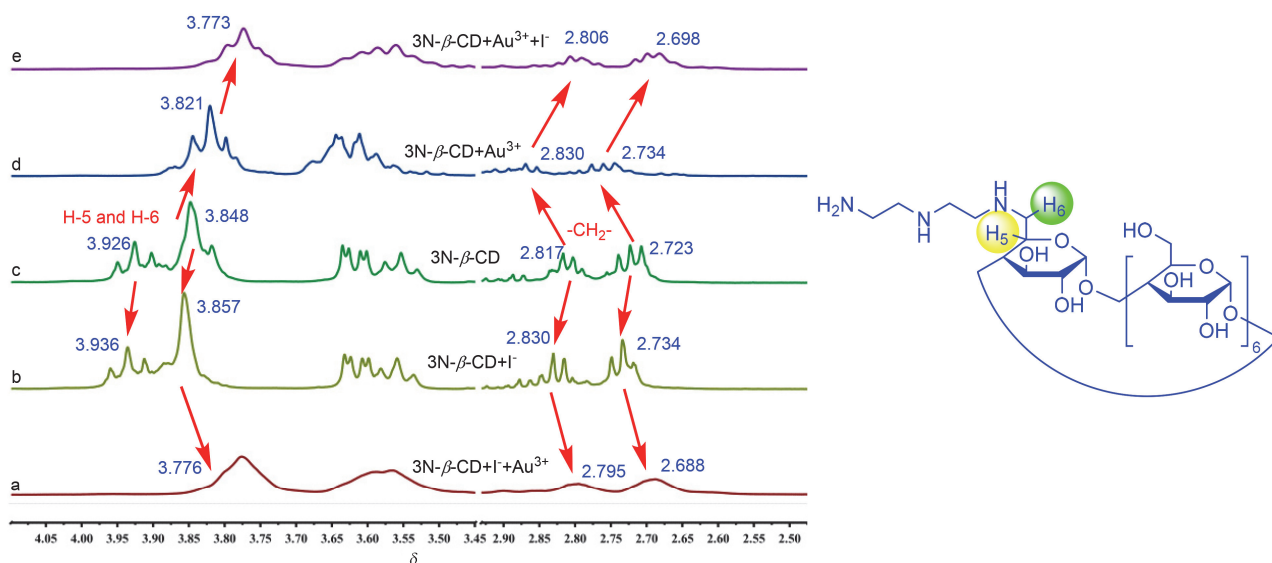


图9 3N- β -CD 与 Au^{3+} 、 I^- 的核磁共振氢谱

Figure 9 ^1H -NMR spectra of 3N- β -CD and Au^{3+} 、 I^-

(a) 3N- β -CD + I^- ($1.5 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) + Au^{3+} ($3.0 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$); (b) 3N- β -CD + I^- ($1.5 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$); (c) 3N- β -CD ($1.5 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$); (d) 3N- β -CD + Au^{3+} ($3.0 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$); (e) 3N- β -CD + Au^{3+} ($3.0 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) + I^- ($3.0 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

定的结果一致。

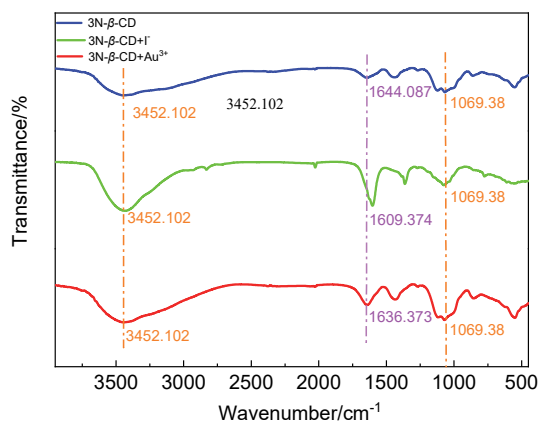


图 10 3N-β-CD, 3N-β-CD 与 Au³⁺ 混合, 3N-β-CD 与 I⁻ 混合的红外光谱图

Figure 10 IR spectra of 3N-β-CD, 3N-β-CD mixed with Au³⁺, 3N-β-CD mixed with I⁻

1.8 离子开关及逻辑门

在上述实验的基础上, 设计了具有逻辑存储功能的逻辑门。如图 11 所示, 不同离子的输入会产生不同的荧光响应信号: (1) 当 Au³⁺ 和 I⁻ 都不输入时, 表现为 3N-β-CD 自身的荧光信号; (2) 只输入 Au³⁺ 时则没有荧光信号; (3) 只输入 I⁻ 时也没有荧光信号; (3) 当先后同时输入 Au³⁺ 和 I⁻ 时, 荧光信号先消失再恢复, 即最终表现为很强的荧光信号。基于上述 3N-β-CD 荧光变化行为, 我们以 Au³⁺ 和 I⁻ 分别为输出信号(Input 1 和 Input 2), 以 3N-β-CD 的荧光强度为输出信号(Output 1 或 0), 构成了灵敏 IMPLICATION 逻辑门(IMPLICATION 逻辑门的真值表见表 1, IMPLICATION 的逻辑电路图见图 11)。

表 1 IMPLICATION 逻辑门的真值表

Table 1 Truth table for the IMPLICATION logic gate

Input		Output
Au ³⁺	I ⁻	Fluorescence single
0	0	1
1	0	0
0	1	0
1	1	1



图 11 IMPLICATION 的逻辑电路图

Figure 11 Logical circuit diagram of IMPLICATION

由第 1.5 节可知, 由于 3N-β-CD 本身具有较强的荧光, 加入一定量的 Au³⁺ 能够使其荧光猝灭, 再加入 I⁻ 后又使 3N-β-CD 的荧光强度恢复。同时, 当 Au³⁺ 和 I⁻ 的加入顺序颠倒时也有同样的效果: 加入 I⁻ 能使其荧光猝

灭, 继续加入 Au³⁺ 后 3N-β-CD 的荧光强度依旧能够恢复, 说明 Au³⁺ 或 I⁻ 都能使 3N-β-CD 的荧光强度猝灭, 且都能使被对方猝灭的荧光得到恢复, 基于此, 构建了基于 3N-β-CD 传感器分子的双重荧光开关(图 12)。

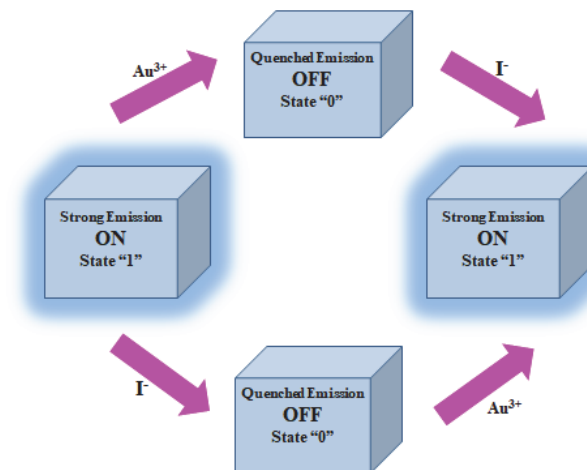


图 12 逻辑门中的荧光响应

Figure 12 Fluorescence response in logic gates

2 结论

本研究选用具有较好水溶性的单-(6-二乙烯三胺-6-去氧)-β-环糊精(3N-β-CD)作为荧光探针用于检测水溶液中的 Au³⁺ 和 I⁻。结果表明, Au³⁺ 能使 3N-β-CD 的荧光强度逐渐降低并趋于淬灭, 检测限为 2.73×10^{-6} mol/L, 通过 Job 曲线证明 3N-β-CD 与 Au³⁺ 的络合比为 1:1; 同时, I⁻ 的加入也能使 3N-β-CD 的荧光强度逐渐降低并趋于淬灭, 检测限为 1.44×10^{-6} mol/L, 二者络合比为 2:1。进一步运用核磁滴定和傅里叶红外光谱、抗干扰实验及时间响应等对荧光检测的机理与性能进行了探究。结果表明, 荧光探针 3N-β-CD 对 Au³⁺ 和 I⁻ 的检测具有较高的灵敏度和良好的选择性。此外, I⁻ 加入 Au³⁺ 与 3N-β-CD 的混合溶液中时, 能使该体系的荧光强度逐渐恢复。相反地, Au³⁺ 加入 I⁻ 与 3N-β-CD 的混合溶液中时, 也能使该体系的荧光强度逐渐恢复。这表明 Au³⁺ 与 I⁻ 还能够互为荧光“开-关”来控制 3N-β-CD 的荧光发光行为, 从而实现对 I⁻ 和 Au³⁺ 的检测, 基于此, 设计了可控制 3N-β-CD 荧光强度开关的逻辑门, 构成了一个独特荧光开关传感器, 这为 3N-β-CD 作为超分子荧光开关的研究奠定了实验基础。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

BSA224S-CW 分析天平(Sartorius 公司); 荧光分光光度计(美国安捷伦公司); Bruker Avance 400 核磁共振

仪(Bruker 公司); 恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司); 傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

β -环糊精(β -CD)、对甲基苯磺酰氯、乙腈、丙酮、二亚乙基三胺、氢氧化钠; 15 种阳离子: HAuCl_4 , ZnCl_2 , CaCl_2 , CdCl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Cs_2CO_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KCl , LiF , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4$ 和 RbF ; 12 种阴离子: NaCl , NaF , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaNO_2 , NaHSO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaBr , Na_2SO_4 , NaNO_3 和 NaI 均购自国药化学试剂有限公司, 实验中均使用超纯水, 所有试剂均为分析纯。

3.2 实验方法

参照文献[45]的方法合成单-(6-二乙烯三胺-6-去氧)- β -环糊精(3N- β -CD)。

中间体单-6-对甲苯磺酰基- β -CD 的合成: 称取 β -CD 52.5 g (46.3 mmol) 溶于 375 mL 去离子水中搅拌, 1.5 h 后溶液逐渐变成乳白色, 再向上述溶液中加入质量分数为 30% 的 NaOH 溶液 12.5 mL, 充分搅拌 1 h。在 11 mL 乙腈溶液中加入 7.5 g (0.0393 mol) 对甲基苯磺酰氯, 并将混合溶液缓慢加入 β -CD 溶液中, 继续搅拌 2.5 h。静置后过滤。用质量分数为 5% 的盐酸调节滤液的 pH 至 7.5, 此时有大量白色沉淀物析出, 放入冰箱 24 h, 抽滤得到白色固体。将其溶于 375 mL 去离子水后在冰箱中放置 24 h, 重结晶后干燥得中间体单-6-对甲苯磺酰基- β -CD, 为白色粉末, 产率 9%。m.p. 176~180 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ : 7.72 (d, 2H, $J=8.2$ Hz), 7.41 (d, 2H, $J=8.2$ Hz), 5.85~5.65 (m, 7H, H-3 of CD), 4.80~4.55 (m, H-2, 3, 4, 5, 6 of CD), 2.41 (s, 3H); ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO) δ : 144.8, 132.5, 129.9, 127.6, 101.8, 81.5, 80.6, 73.0, 72.3, 71.9, 59.8, 21.2; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{77}\text{O}_{37}\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1289.1700, found 1289.3859。

单-(6-二乙烯三胺-6-去氧)- β -环糊精的合成: 将 2.0 g (1.55 mmol) 单-6-对甲苯磺酰基- β -CD 溶于 20 mL 二亚乙基三胺溶液中, 在 80 °C 油浴中 N_2 保护反应 12 h, 过滤, 将滤液缓慢滴入 250 mL 丙酮中, 析出大量白色沉淀, 继续搅拌 1 h, 抽滤得白色固体, 将其溶于去离子水中, 用丙酮重复洗涤三次, 干燥, 得产物单-6-二乙烯三胺- β -CD, 为白色粉末, 产率 66%。m.p. 240~243 °C; ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ : 5.05 (s, 7H, H-1 of CD), 3.93~3.54 (m, H-2, 3, 4, 5, 6 of CD), 2.84~2.71 (m, 4H, CH_2CH_2), 2.21~2.19 (m, 4H, CH_2CH_2); ^{13}C NMR (400 MHz, D_2O) δ : 101.8, 81.0, 80.9, 72.9, 71.9, 71.6, 70.2, 60.1, 55.5, 48.6, 38.9, 30.0; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{82}\text{N}_3\text{O}_{34}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1220.1410, found 1220.4775。

单-(6-二乙烯三胺-6-去氧)- β -环糊精及其中间体单-6-对甲苯磺酰基- β -环糊精的合成经 ^1H NMR 表征, 谱图数据与文献[45]报道一致。

辅助材料(Supporting Information) 单-6-对甲苯磺酰基- β -环糊精以及单-(6-二乙烯三胺-6-去氧)- β -环糊精的核磁氢谱、碳谱和高分辨质谱表征数据。

References

- [1] Hutchings, G. J.; Brust, M.; Schmidbaur, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1759.
- [2] Hee, K. N.; Miae, W.; Seung, K. J.; Youngbuhm, H.; Dokyoung, K. *Dyes Pigm.* **2019**, 160, 647.
- [3] Min, K. K.; Yun, S. N.; Yeonhee, L.; Kang, B. L. *J. Anal. Methods Chem.* **2018**, 8, 1.
- [4] Ding, Y.; Jiang, Z.; Saha, K.; Kim, C. S.; Kim, S. T.; Landis, R. F.; Rotello, V. M. *Mol. Ther.* **2014**, 22, 1075.
- [5] Shahzadi, S.; Noshin, Z.; Saira, R.; Rehana, S.; Jawad, N.; Shahzad, N. *Nanomaterials* **2016**, 6, 71.
- [6] Cao, J.-T.; Yang, J.-J.; Zhao, L.-Z.; Wang, Y.-L.; Wang, H.; Liu, Y.-M.; Ma, S.-H. *Biosens. Bioelectron.* **2018**, 99, 92.
- [7] Ren, X.-F.; An, M.-Z. *RSC Adv.* **2018**, 8, 2667.
- [8] Nabih, S.; Hassn, S. S. *Life Sci.* **2021**, 272, 119262.
- [9] Zhang, X.; Xie, X.-L.; Xiong, L.-K.; Peng, Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **2021**, 42, 2824 (in Chinese).
(张想, 谢旭岚, 熊力堃, 彭扬, 高等学校化学学报, **2021**, 42, 2824.)
- [10] Zeng, S.-W.; Yong, K.-T.; Roy, I.; Dinh, X.-Q.; Xia, Y.; Luan, F. *Plasmonics* **2011**, 6, 491.
- [11] Zhang, W.; Deng, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, 38, 3002 (in Chinese).
(张薇, 邓维, 有机化学, **2018**, 38, 3002.)
- [12] Muhammad, R. Y.; He, G.; Gurrarn, B.; Lin, J.; Huang, P. *Adv. Nano-Biomed. Res.* **2021**, 1, 2100029.
- [13] Xue, J.; Cao, X.-W.; Liu, Y.-F.; Wang, M. *Chem. J. Chin. Univ.* **2021**, 42, 2393 (in Chinese).
(薛谨, 曹小卫, 刘依帆, 王敏, 高等学校化学学报, **2021**, 42, 2393.)
- [14] Court, K. A.; Yu, H.-J.; Chan, D.; Blanco, E.; Ziemys, A.; Holder, A. M. *Adv. NanoBiomed. Res.* **2021**, 1, 2100036.
- [15] Ge, H.-Y.; Du, J.-J.; Long, S.-R.; Sun, W.; Fan, J.-L.; Peng, X.-J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2021**, 42, 1202 (in Chinese).
(葛浩英, 杜健军, 龙飒然, 孙文, 樊江莉, 彭孝军, 高等学校化学学报, **2021**, 42, 1202.)
- [16] Andrea, C. D. V.; Yeh, C. K.; Huang, Y.-F. *Adv. Healthcare Mater.* **2020**, 9, 2000864.
- [17] Fan, J.-N.; Cheng, Y.-Q.; Sun, M.-T. *Chem. Rec.* **2020**, 20, 1474.
- [18] Xiao, S.; Wang, S.-J.; Wang, X.; Xu, P. *Nano Select.* **2021**, 2, 1437.
- [19] Melissa, G. H.; Zhang, J.-Z. *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol.* **2021**, 13, e1694.
- [20] Lee, C. S.; Yu, S.-H.; Kim, T. H. *Nanomaterials* **2018**, 8, 17.
- [21] Tan, X.-P.; He, S.-H.; Liu, X.; Zhao, G.-F.; Huang, T.; Yang, L. *Microchim. Acta* **2019**, 186.
- [22] Tan, X.-P.; Liu, X.; Zeng, W.-J.; Zhao, G.-F.; Zhang, Z.; Huang, T.; Yang, L. *Anal. Chim. Acta* **2019**, 1078, 60.
- [23] Goodman, C. M.; Mccusker, C. D.; Yilmaz, T.; Rotello, V. M. *Bio-conjugate Chem.* **2004**, 15, 897.
- [24] Liu, Y.; Lin, L.-Q.; Han, Y.-H.; Liu, Y.-J. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 4216 (in Chinese).
(刘洋, 林立青, 韩莹徽, 刘颖杰, 有机化学, **2020**, 40, 4216.)
- [25] Quan, J.-N.; He, X.-X.; Yan, X.-H.; Li, X.-Q.; Xu, X.-S. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 1033 (in Chinese).
(全积宁, 何小雪, 严新焕, 李小青, 许响生, 有机化学, **2020**, 40, 1033.)

- [26] Cui, S. *Chin. J. Control Endem. Dis.* **2021**, *36*, 23 (in Chinese). (崔生, 中国地方病防治杂志, **2021**, *36*, 23.)
- [27] Feng, L.-P.; Sun, Z.-Z.; Liu, H.; Liu, M.; Jiang, Y.; Fan, C.; Cai, Y.-Y.; Zhang, S.; Xu, J.-H.; Wang, H. *Chem. Commun.* **2017**, 9466.
- [28] Tang, X.; Wang, Y.; Han, J.; Ni, L.; Zhang, H.-Q.; Li, C.; Li, J.; Qiu, Y. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 3378.
- [29] Hou, P.; Wang, J.; Fu, S.; Liu, L.; Chen, S. *Anal. Bioanal. Chem.* **2018**, *411*, 935.
- [30] Ren, S.-H.; Liu, S.-G.; Ling, Y.; Shi, Y.; Li, N.-B.; Luo, H.-Q. *Anal. Bioanal. Chem.* **2019**, *411*, 3301.
- [31] Yao, H.; Wang, J.; Song, S.-S.; Fan, Y.-Q.; Guan, X.-W.; Zhou, Q.; Wei, T.-B.; Lin, Q.; Zhang, Y.-M. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 18059.
- [32] Tamil, S. G.; Chitra, V.; Tamil, S. R.; Enoch, I.; Mosae, S. P. *ACS Omega* **2018**, *3*, 7985.
- [33] Yang, Y.-H.; Bao, Q.-L.; Luo, J.-P.; Yang, J.-L.; Li, C.-H.; Wei, K.-K.; Chuan, Y.-M.; Yang, L.-J. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1680 (in Chinese). (杨云汉, 保秋连, 罗建萍, 杨俊丽, 李灿花, 魏可可, 钊永明, 杨丽娟, 有机化学, **2020**, *40*, 1680.)
- [34] Maniyazagan, M.; Mohandoss, S.; Sivakumar, K.; Stalin, T. *Spectrochim. Acta A* **2014**, *133*, 73.
- [35] Hu, M.; Yang, Y.; Gu, X.-Y.; Hu, Y.; Huang, J.; Wang, C.-Y. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 62446.
- [36] Sivakumar, K.; Parameswari, M.; Stalin, T. J. *Carbohydr. Chem.* **2016**, *35*, 118.
- [37] Chattii, M.; Sarkar, S.; Mahalingam, V. *Microchim. Acta* **2016**, *183*, 133.
- [38] Wan, L.; Fan, Y.-Q.; Guan, X.-W.; Qu, W.-J.; Lin, Q.; Yao, H.; Wei, T.-B.; Zhang, Y.-M. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 4005.
- [39] Yang, K.; Chang, Y.-C.; Wen, J.; Lu, Y.-C.; Pei, Y.-X.; Cao, S.-P.; Wang, F.; Pei, Z.-C. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1990.
- [40] Shahd, M.; Srivastava, P.; Razi, S. S.; Ali, R.; Misra, A. J. *Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2013**, *77*, 241.
- [41] Chinta, J. P.; Dessingou, J.; Rao, C. P. *J. Chem. Sci.* **2013**, *125*, 1455.
- [42] Zhang, Y.-M.; Zhu, W.; Qu, W.-J.; Zhong, K.-P.; Chen, X.-P.; Yao, H.; Wei, T.-B.; Lin, Q. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4549.
- [43] Li, W.-T. *M.S. Thesis*, Northwest Normal University, Lanzhou, **2017** (in Chinese). (李文婷, 硕士论文, 西北师范大学, 兰州, **2017**.)
- [44] Wang, X.-J.; Zhang, C.-H.; L.-H.; Zhang, L.-W. *Sens. Actuators, B* **2011**, *156*, 463.
- [45] Jiang, R.-J. *M.S. Thesis*, Kunming University of Science and Technology, Kunming, **2014** (in Chinese). (蒋锐剑, 硕士论文, 昆明理工大学, 昆明, **2014**.)

(Cheng, F.)