

中氮茛衍生物对金属离子选择识别性的研究

江玉亮, 邱道骥, 吴 婧, 韩巧荣, 王炳祥

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏省生物医药功能材料工程研究中心, 江苏 南京 210097)

[摘要] 比较了 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等 8 种金属离子对所合成的一系列含不同取代基的中氮茛衍生物荧光性能的影响, 旨在探明这些中氮茛衍生物对金属离子的选择识别性. 发现 Cu^{2+} 能使其荧光显著猝灭, 因此, 这些衍生物有望作为识别铜离子的有机荧光材料.

[关键词] 中氮茛衍生物, 荧光探针, 金属离子

[中图分类号] O 632. 32 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2008) 03-0068-03

Synthesis of Indolizines and Studies on Their Recognizing Properties on Metal Ions

Jiang Yuliang Qiu Daoji Wu Jing Han Qiaorong Wang Bingxiang

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Jiangsu Research Center of Biomedical Functional Materials Engineering, Nanjing 210097, China)

Abstract A series compounds of indolizines were synthesized, and the influence of the Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} et al on their fluorescence properties were measured, so as to find their recognizing properties on some metal ions. Their fluorescence can be decreased evidently by the copper ion, so these compounds are promising to be the fluorescent probes for copper ions.

Key words indolizines, fluorescence probes, metal ions

有机荧光物质是一类具有特殊光学性能的化合物. 以其作为探针、检测各种体系的状态变化或某种反应的历程及其动态学等有很好的前景. 新近发展起来的荧光化学传感器使荧光探针方法及其应用都有了很大的提高和扩充, 在药理学、生理学研究方面有重要应用价值, 在环境科学、信息科学也有独到贡献^[1-3]. 一般除荧光性质的要求外, 根据不同用途的需要, 还要求其具有某些特别的性质, 如分子识别、高稳定性等^[2]. 研究分子结构与荧光性质的关系, 有助于对有机荧光化合物分子的性质认识和结构修饰.

中氮茛是一类重要的含氮桥杂环化合物, 随着近年来大量新的中氮茛化合物的合成和在药物、光电材料等方面应用开发的不断深入, 对该类化合物荧光性质的研究逐渐引起人们的重视^[2-7]. 中氮茛衍生物可以通过其所具有的特定官能团有选择性地与特定的金属离子发生一些特殊的相互作用. 本文旨在利用其这一特性, 针对所合成的一系列含不同取代基的中氮茛衍生物, 首次借助不同金属离子对其荧光性能影响进行研究, 发现这些衍生物对 Cu^{2+} 具有很好的识别性, 有望作为识别 Cu^{2+} 的有机荧光材料.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

紫外吸收光谱用 Varian 公司的 Cary5000 紫外可见光谱仪测定, 荧光光谱用 Perkin-Elmer LS 50B 荧光光谱仪测定. 光谱实验中所用的溶剂均为分析纯或优级纯, 用前干燥精馏, 荧光检测无干扰后使用. ZnCl_2 、 CuCl_2 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 均为市售分析纯产品. 溶剂 DM SO 为分析纯. 使用二次

收稿日期: 2007-12-19

基金项目: 江苏省普通高等学校自然科学基金计划 (07KJD150097)、南京师范大学青蓝工程奖励基金 (111090B151) 资助项目.

通讯联系人: 邱道骥, 副教授, 研究方向: 化学教学与研究. E-mail: qiudaoj@njjnu.edu.cn

去离子水. 中氮茚衍生物 a~ d参照文献 [8]与 [9]合成. 合成路线如图 1所示.

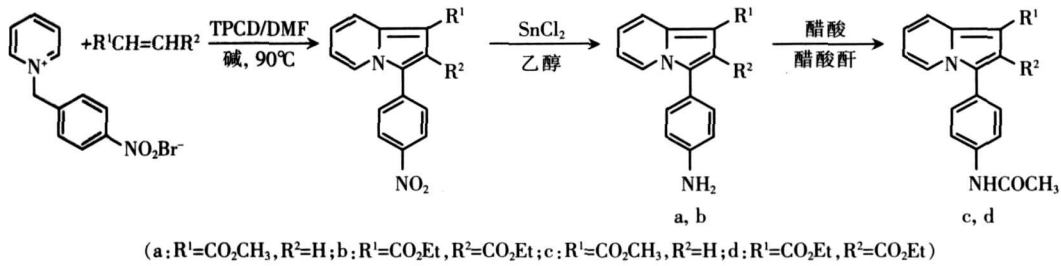


图 1 中氮茚衍生物 a~d 的合成路线

Fig.1 Synthesis of indolizine derivatives a~d

1. 2 中氮茚衍生物荧光性能研究

分别配置浓度为 5.0×10^{-3} mol/L 的 ZnCl₂、CuCl₂、CoCl₂、NiCl₂、NaCl、KCl、MgCl₂、CaCl₂ 水溶液, 同时配置浓度为 1.0×10^{-5} mol/L 的中氮茚衍生物 a~ d DM SO 溶液. 向 3 mL a~ d DM SO 溶液中分别滴加浓度为 5.0×10^{-3} mol/L 的金属离子水溶液, 当金属离子与 a~ d DM SO 溶液浓度比为定值时, 分别选择最佳的紫外激发波长激发, 测定其荧光性能变化.

2 结果与讨论

2. 1 不同金属离子对中氮茚衍生物 DM SO 溶液荧光性能的影响

向 3 mL a~ d DM SO 溶液中分别滴加浓度为 5.0×10^{-3} mol/L 的金属离子水溶液, 当金属离子与 a~ d DM SO 溶液的浓度比为 300 时, 测定其荧光数据如表 1 所示.

表 1 不同金属离子对中氮茚衍生物 a~ d 荧光强度的影响

Table 1 Fluorescence response of indolizine derivatives a~ d to different metal ions

金属离子	空白	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
a	478	27	450	400	420	478	478	470	475
b	475	62	420	435	450	475	475	472	471
c	331	166	320	290	300	331	331	328	330
d	619	193	609	600	400	619	619	606	610

从表 1 可见, 中氮茚衍生物 a~ d DM SO 溶液在紫外光激发下均能发射比较强的荧光; 不同金属离子对这些衍生物的荧光性能的影响不同, 其中 Cu²⁺ 对 a~ d 的荧光影响虽程度不一, 但均十分显著, 而其余金属离子的影响则均很小. 表明这些中氮茚衍生物对金属离子 Cu²⁺ 具有较好的选择识别性. 因此下面主要研究 Cu²⁺ 对这些衍生物荧光性能的影响.

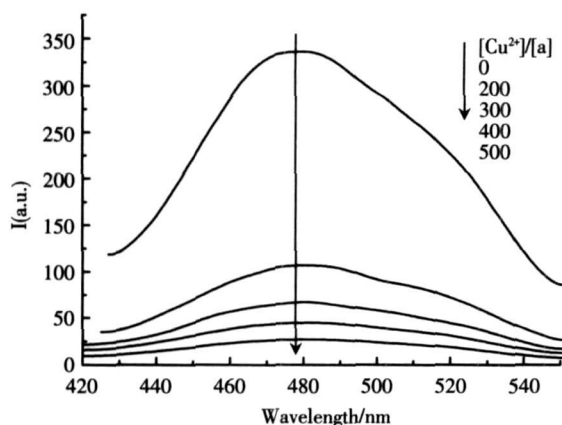
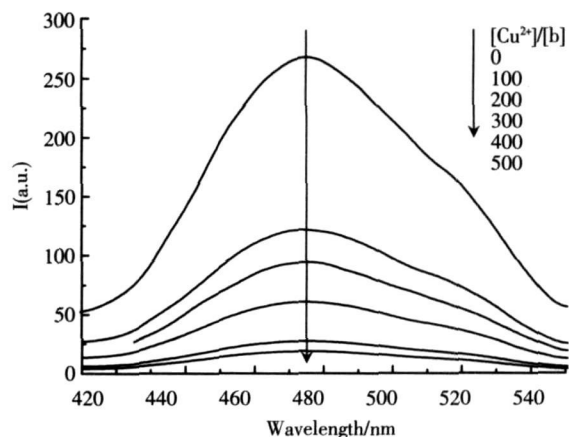
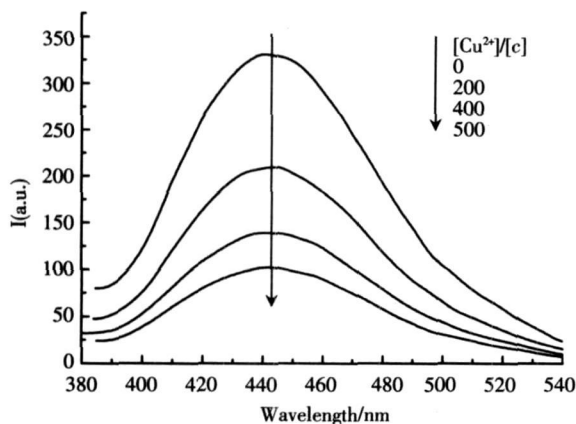
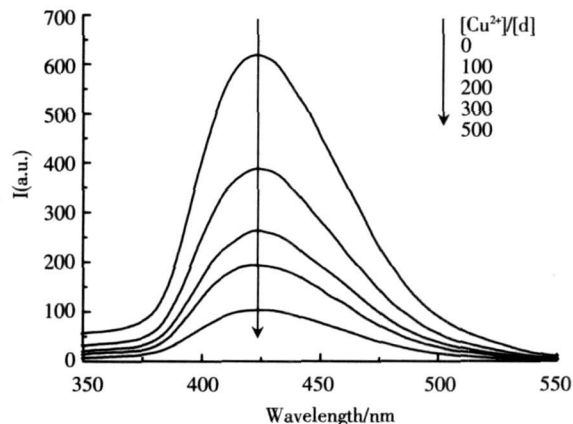
2. 2 Cu²⁺ 对中氮茚衍生物 a~ d DM SO 溶液荧光性能的影响

向 3 mL a~ d DM SO 溶液中分别滴加浓度为 5.0×10^{-3} mol/L 的金属离子水溶液, 当金属离子与 a~ d DM SO 溶液浓度比分别为 0、100、200、300、400、500 倍时, 对其荧光性能进行测定. 测定时所用的激发与发射狭缝宽度比为 15 nm /5 nm. 测定结果如图 2~ 图 5 所示.

从图 2~ 图 5 可见, 在最佳激发波长的分别激发下, 中氮茚衍生物 a~ d 本身都能在蓝光区发射荧光; 其最佳发光强度均随着 Cu²⁺ 浓度的增加而显著地减弱, 尤以中氮茚衍生物 a 的变化最明显, 说明其对 Cu²⁺ 最为敏感. 表明中氮茚衍生物 a~ d 对 Cu²⁺ 都具有良好的选择识别性, 而以 a 的选择识别性最好.

3 结论

本文在前文^[8、9]合成 4 种中氮茚衍生物并对其结构进行表征的基础上, 研究了其荧光性能. 发现这些中氮茚衍生物在紫外光激发时都能发射较强的蓝色荧光; 在所研究的 8 种金属离子中, Cu²⁺ 的影响最为明显, 会使得这些衍生物的荧光显著地减弱, 而余者几无影响; 这些衍生物对 Cu²⁺ 的敏感程度也不同, 衍生物 a 对 Cu²⁺ 的识别性为最好. 因此可望得到一种既能发射蓝色荧光同时又能识别 Cu²⁺ 的有机荧光探针.

图 2 $[Cu^{2+}]$ 对 a 的 DMSO 溶液荧光的影响($\lambda_{ex}=300\text{ nm}$, $\lambda_{em}=478\text{ nm}$)Fig.2 Fluorescence response of a to increasing levels of Cu^{2+} (10^{-5} mol/L) in DMSO图 3 $[Cu^{2+}]$ 对 b 的 DMSO 溶液荧光的影响($\lambda_{ex}=302\text{ nm}$, $\lambda_{em}=474\text{ nm}$)Fig.3 Fluorescence response of b to increasing levels of Cu^{2+} (10^{-5} mol/L) in DMSO图 4 $[Cu^{2+}]$ 对 c 的 DMSO 溶液荧光的影响($\lambda_{ex}=327\text{ nm}$, $\lambda_{em}=442\text{ nm}$)Fig.4 Fluorescence response of c to increasing levels of Cu^{2+} (10^{-5} mol/L) in DMSO ($\lambda_{ex}=327\text{ nm}$, $\lambda_{em}=442\text{ nm}$)图 5 $[Cu^{2+}]$ 对 d 的 DMSO 溶液荧光的影响($\lambda_{ex}=314\text{ nm}$, $\lambda_{em}=424\text{ nm}$)Fig.5 Fluorescence response of d to increasing levels of Cu^{2+} (10^{-5} mol/L) in DMSO ($\lambda_{ex}=314\text{ nm}$, $\lambda_{em}=424\text{ nm}$)

[参考文献]

- [1] 吴世康. 荧光化学传感器研究中的光化学与光物理问题 [J]. 化学进展, 2004, 16(2): 174-183.
- [2] Pu L. Fluorescence of organic molecules in chiral recognition [J]. Chem Rev, 2004, 104: 1687-1716.
- [3] Martinez-Manez R, Sancenon F. Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions [J]. Chem Rev, 2003, 103: 4419-4476.
- [4] Wei X D, Hu Y F, Hu H W, et al. A facile one-step synthesis of aromatic indolizines by 1,3-dipolar cycloaddition of pyridinium and related heteroaromatic ylides with alkenes in the presence of TPCD [$CoPy_4(HCO_4)_2$] [J]. J Chem Soc, Perkin Trans 1, 1993, 2: 487-2489.
- [5] Wang B X, Zhang X C, Hu Y F, et al. Preparation of indolizine-3-carboxamides and indolizine-3-carbonitriles by 1,3-dipolar cycloaddition of N-(cyanomethyl) pyridinium ylides to alkenes in the presence of tetrakispyridinecobalt(II) dichromate or manganese(IV) oxide [J]. J Chem Soc, Perkin Trans 1, 1999, 1: 571-1575.
- [6] 王炳祥, 胡家欣, 胡跃飞, 等. 由吡啶叶立德和 Mannich 碱一步合成 1-酰基中氮茛衍生物 [J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(3): 418-420.
- [7] 王炳祥, 沈永森, 沈健, 等. 中氮茛类化合物的合成及其荧光性能的研究 [J]. 化学学报, 2004, 62(17): 1649-1652.
- [8] 沈永森, 王炳祥, 冯玉英, 等. 氨基苯基类中氮茛化合物的合成及作为质子探针的研究 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(4): 651-653.
- [9] 吴婧, 李来发, 沈永森, 等. 乙酰氨基苯基类中氮茛化合物的合成和荧光性质研究 [J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2007, 30(1): 61-63.

[责任编辑: 顾晓天]