

# N-Cycl [3 2 2]azine 甲酰脲衍生物对金属离子的选择性研究

江玉亮,马振毛,杨安博,陈长信

(南京师范大学化学与材料科学学院,江苏 南京 210097)

[摘要] 比较了  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等8种金属离子对所合成的 N-Cycl[3 2 2]azine 甲酰脲衍生物荧光性能的影响,旨在探明该化合物衍生物对金属离子的选择识别性.结果发现在所选金属离子中只有  $\text{Zn}^{2+}$  对其荧光淬灭较为显著,而对其他金属离子几乎无选择性.因此,该化合物衍生物有望能作为识别锌离子的有机荧光探针.

[关键词] N-Cycl[3 2 2]azine 甲酰脲衍生物,荧光材料,金属离子

[中图分类号] O632.132 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2012)01-0063-03

## Synthesis of N-Cycl [3 2 2]azine Formyl Urea Derivatives and Studies on Its Recognizing Properties on Metal Ions

Jiang Yuliang, Ma Zhenmao, Yang Anbo, Chen Changxin

(School of Chemistry and Materials Science, Nanjing 210097, China)

**Abstract:** N-Cycl[3 2 2]azine formyl urea derivatives was synthesized, and the influence of the  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  etc on their fluorescence properties were measured, so as to find these derivatives recognizing properties on some metal ions. The fluorescence can be decreased evidently by the Zinc ions, while the other metal ions showed almost no effect on it. so the compounds are promising to be used as the fluorescent probes for Zinc ions.

**Key words:** N-Cycl[3 2 2]azine formyl urea derivatives, 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,以其作为探针而检测各种体系的状态变化或某种反应的历程及其动力学等有很好的前景<sup>[1-3]</sup>.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的应用价值.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<sup>[3]</sup>.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.

N-Cycl[3 2 2]azine 是一类具有特殊光学性能的中氮茚类衍生物.其光谱行为特别是荧光性质国内外报道迄今仍很少,而研究其合成和光学性质对生物化学学科的发展和新药的开发具有重要的理论和实际意义<sup>[4-6]</sup>.本文介绍了甲酰脲修饰的 N-Cycl[3 2 2]azine (化合物6)(见图1)对不同金属离子的选择识别性,为其在荧光材料方面的应用打下基础.

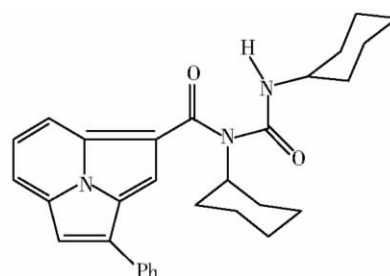


图1 甲酰脲修饰的 N-Cycl[3,2,2]azine(化合物6)  
Fig.1 N-Cycl[3,2,2]azine was modified by formyl urea (compound 6)

收稿日期: 2011-03-25.

基金项目:江苏省普通高等学校自然科学基金计划(07KJD150097)、江苏省高校优势学科建设工程资助项目.

通讯联系人:马振毛,实验师,研究方向:有机化学及功能材料. E-mail: 07015@njnu.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

荧光光谱用 Cary Eclipse 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, 用前干燥蒸馏, 荧光检测无干扰后使用.  $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$  均为市售分析纯产品. 溶剂 DMSO 为分析纯, 使用二次去离子水. N-Cycl[3, 2, 2] azine 甲酰胺衍生物 6 (如图 1) 参照文献 [7] 合成.

### 1.2 化合物 6 荧光性能研究

分别配置浓度为  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的  $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$  水溶液, 同时配置浓度为  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  的 6 DMSO 溶液. 向 3 mL 6 DMSO 溶液中分别滴加浓度为  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的金属离子水溶液, 当金属离子与化合物 6 的 DMSO 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 化合物 6 对金属离子的荧光识别

在前面的工作中我们研究了化合物 6 的紫外光谱和荧光光谱<sup>[7]</sup>. 为了进一步研究化合物 6 对金属离子的识别作用, 我们选取识别靶标阳离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等 8 种金属阳离子, 进行了离子筛选实验. 向浓度为  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  的化合物 6 的 DMSO 溶液中分别加入 8 种金属离子, 当金属离子浓度为主体化合物浓度的 10 倍时, 测定化合物 6 的荧光强度的变化, 结果如图 2 所示.

从图 2 可见, 等量的金属离子对化合物 6 荧光强度的影响明显不同, 其中  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  对化合物 6 具有一定程度的响应, 并且  $\text{Cu}^{2+}$  的响应较小, 而  $\text{Zn}^{2+}$  的响应较明显.  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  对化合物 6 荧光光谱的影响分别如图 3 和 4 所示.

从图 3 可见, 当  $\text{Zn}^{2+}$  浓度达到主体化合物浓度的 10 倍时, 化合物 6 的荧光强度减弱了 34%, 并且荧光发射波长红移了 10 nm; 由图 4 可见, 同样条件下, 随着  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增加, 化合物 6 的荧光强度仅有微弱的改变, 由此可见, 化合物 6 对锌离子有一定的选择识别作用.

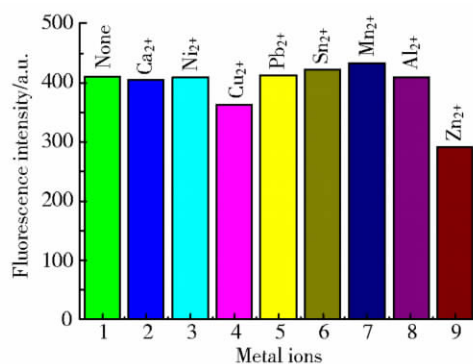


图 2 各种金属离子对化合物 6 荧光强度的影响  
(激发波长=330 nm, 狭缝宽=5×2.5 nm)

Fig.2 Influence of metal ions on fluorescence intensity of compound 6 (Ex=330 nm, slit=5×2.5 nm)

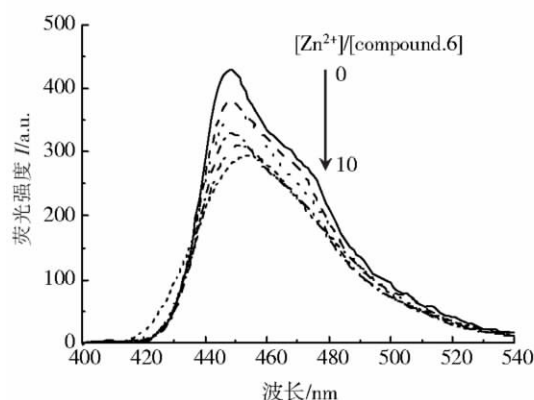


图 3  $\text{Zn}^{2+}$  存在时化合物 6 的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence response of compound 6 to increased levels of  $\text{Zn}^{2+}$

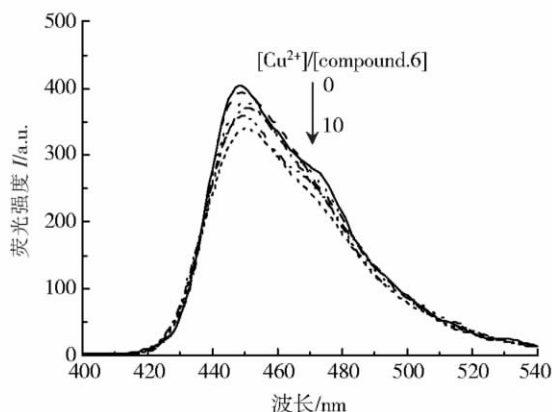


图 4  $\text{Cu}^{2+}$  存在时化合物 6 的荧光光谱

Fig.4 Fluorescence response of compound 6 to increased levels of  $\text{Cu}^{2+}$

### 3 结语

本文在前文<sup>[7]</sup>合成的 N-Cycl[3 2 2]azine 甲酰胺衍生物 6 其结构进行表征的基础上,研究了其对各种金属离子的荧光识别性,发现化合物 6 对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  具有一定的响应. 其中  $\text{Zn}^{2+}$  会使得该衍生物的荧光显著地减弱,这是因为化合物 6 的羰基氧上的孤对电子可与这一类过渡金属离子  $d$  或  $f$  空轨道形成配位键,而锌离子相比于其他的金属离子则能更优形成配位,具体的形成机理在进一步的研究中. 通过以上结论可知化合物 6 有望作为识别  $\text{Zn}^{2+}$  的荧光探针.

#### [参考文献]

- [1] 江玉亮,邱道骥,吴婧,等. 中氮茚衍生物对金属离子选择识别性的研究[J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2008, 31(3): 68-70.
- [2] Pu L. Fluorescence of organic molecules in chiral recognition[J]. Chem Rev, 2004, 104: 1 687-1 716.
- [3] Martinez-Manez R. Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions[J]. Chem Rev, 2003, 103: 4 419-4 476.
- [4] Liang Feng, Hu Jiaxin, Zhang Lande, et al. Preparation of pyrrolo[2,1,5-cd]indolizine derivatives by intramolecular condensation of 3-acyl-5-methylindolizines [J]. J Heterocyclic Chem, 2001, 38: 853-857.
- [5] Sippl W. Binding affinity prediction of novel estrogen receptor ligands using receptor-based 3-D QSAR methods [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2002, 10: 3 741-3 755.
- [6] Sayah B. First synthesis of nonracemic (R)-(+)-myrmicaridin 217 [J]. J Org Chem, 2000, 65: 2 824-2 826.
- [7] 张林群,顾玮瑾,陈长信,等. N-Cycl[3 2 2]azine 甲酰胺衍生物的合成及其荧光性质研究[J]. 化学学报, 2010, 19(68): 1 981-1 985.

[责任编辑:顾晓天]