

5-(4-溴苯基)-1,3,4-噁二唑-2-硫酮的合成及 荧光性质研究

周 希 江玉亮 马振毛 王炳祥

(江苏省生物功能材料重点实验室 江苏省生物医药功能材料工程研究中心 南京师范大学化学与材料科学学院 江苏 南京 210023)

[摘要] 合成了 5-(4-溴苯基)-1,3,4-噁二唑-2-硫酮(化合物 4),研究了其热稳定性. 比较了 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} 等 8 种金属离子对该化合物的荧光性能的影响,结果表明,在所选金属离子中只有 Cu^{2+} 对其荧光猝灭较为显著,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铜离子的有机荧光探针. 差热分析显示,该化合物较稳定,分解温度在 240°C 以上.

[关键词] 噁二唑化合物衍生物 荧光探针 金属离子

[中图分类号] O632.32 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2012)04-0052-03

5-(4-Bromophenyl)-1,3,4-Oxadiazole-2(3H)-Thione Synthesis and Spectroscopic Properties

Zhou Xi, Jiang Yuliang, Ma Zhenmao, Wang Bingxiang

(Key Laboratory of Biofunctional Materials of Jiangsu Province, Research Center of Biomedical Functional Materials Engineering of Jiangsu Province, School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: 5-(4-bromophenyl)-1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione (compound 4) was synthesized and researched of its thermal stability. The influence of the Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} metal on their fluorescence properties were measured, and the results showed that its fluorescence could be decreased evidently by the Copper ion, while the other metal ions showed almost no effect on it. So the compound is promising to be used as the fluorescent probes for Cu^{2+} . Thermal analysis showed that the compound is comparatively stable, with a decomposition temperatures above 240°C .

Key words: derivatives of oxadiazole compounds, fluorescent probe, 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^[1-5]. 新近发展起来的荧光化学敏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. 研究分子结构与荧光性质的关系,有助于有机荧光化合物分子的性质认识和结构修饰.

含氮杂环中的噁二唑类化合物,是近年来发展比较活跃的领域之一. 它们往往具有广泛的生物活性,在农药方面可用做除草剂、杀菌剂、植物生长调节剂及杀虫剂等,而且在医药、工业方面也有广泛应用. 一些取代的 1,3,4-噁二唑由于其特点结构,在激发态分子内质子转移(ESIPT)过程中吸收和发射能够产生大的 Stokes 位移的荧光,能够消除基态对激发光的自吸收,光稳定性较好,因此有望成为新一代的荧光染料^[6]. 本文合成了一种 1,3,4-噁二唑的衍生物,研究了其热稳定性,并测试了其对不同金属离子的选择识别性,结果表明 Cu^{2+} 对该化合物有明显的猝灭作用,这一发现为其在离子探针方面的应用奠定了基础.

收稿日期: 2012-03-04.

基金项目: 江苏省普通高等学校自然科学研究计划资助项目(07KJD150097)、江苏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: 07205@njnu.edu.cn

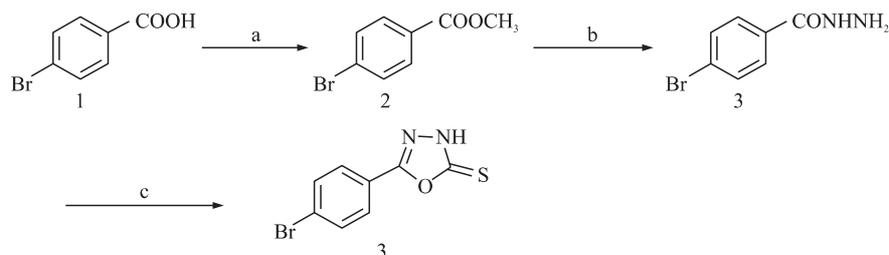
1 实验部分

1.1 仪器和试剂

用于合成的所有溶剂均为化学纯或分析纯. 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 DMSO 为分析纯, 使用二次去离子水.

1.2 化合物的合成路线

目标化合物的合成路线见图解 1, 合成方法见参考文献 [7-8].



试剂和条件: (a) H_2SO_4 (浓) 乙醇, 回流 8~12 h; (b) $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (85%) 乙醇, 回流 8~12 h;

(c) (1) CS_2 /KOH 乙醇(95%), 回流 24 h; (2) HCl pH 5~6

图解 1 化合物 4 的合成路线

Scheme 1 Synthesis of compound 4

2 结果与讨论

2.1 化合物 4 对金属离子的荧光识别

为了研究化合物 4 对金属离子的识别作用, 我们分别用蒸馏水配置 1.0×10^{-5} mol/L 的 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} 等 8 种金属阳离子进行了离子筛选实验. 向浓度为 1.0×10^{-6} mol/L 的化合物 4 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 4 的荧光强度的变化, 结果如图 1 所示.

从图 1 可见, 等量的金属离子对化合物 4 荧光强度的影响明显不同, 其中 Cu^{2+} 对化合物 4 响应程度较为显著. Cu^{2+} 对化合物 4 荧光光谱的影响分别如图 2 所示.

从图 2 可见, 荧光发射峰的位置在 450 cm^{-1} , 当 Cu^{2+} 浓度达到主体化合物浓度的 10 倍时, 化合物 4 的荧光强度减弱了 57%, 由此可见, 化合物 4 对铜离子有较好的选择识别作用.

2.2 化合物 4 的热稳定性

由图 3 可知化合物 4 比较稳定, 分解温度在 241°C .

3 结论

本文合成了一种 1,3,4-噁二唑化合物衍生物, 研究了各种金属离子对其荧光作用, 发现 Cu^{2+} 对目标化合物有明显的猝灭作用. 这是因为此化合物的杂环氧及环外硫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, 而铜离子相比于其他的金属离子则能更明显地猝灭目标化合物, 具体的形成机理在进一步的研究中. 通过以上结论可知此化合物有望作为识别 Cu^{2+} 的荧光探针. 热稳定性表明该化合物在 240°C 之内稳定性较好.

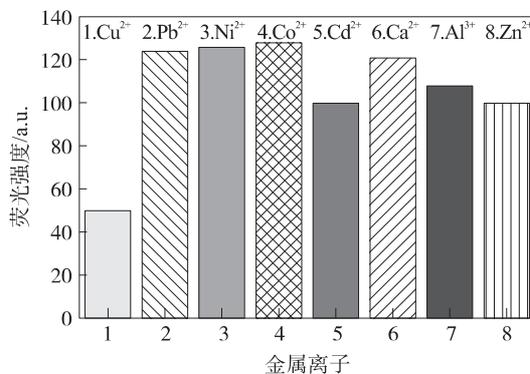


图 1 各种金属离子对化合物 4 荧光强度的影响 (激发波长 = 365 nm, 狭缝 = 5 × 5)

Fig. 1 Influence of metal ions on the fluorescence intensity of compound 4 (Ex = 365 nm, slits = 5 × 5)

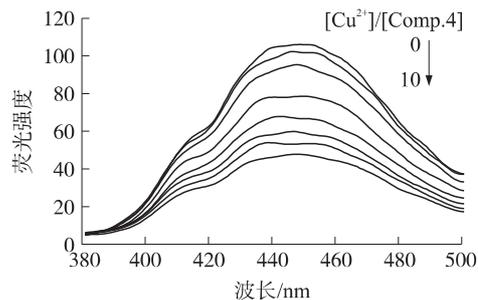
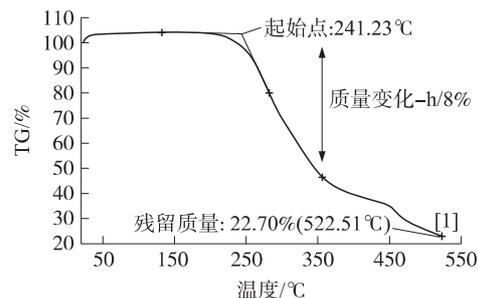
图2 Cu^{2+} 存在时化合物4的荧光光谱Fig. 2 Fluorescence response of compound 4 to increasing levels of Cu^{2+} 

图3 化合物4的热重分析图

Fig. 3 TG curves of compound 4

[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, 3(31): 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, Sancenon F. Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions[J]. Chem Rev 2003, 103: 4 419-4 476.
- [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 [$\text{CoPy}_4(\text{HCrO}_4)_2$][J]. J Chem Soc Perkin Trans 1, 1993, 20: 2 487-2 489.
- [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, 11: 1 571-1 575.
- [6] Kwak C K, Lee Chi Han, Lee T S. A new series of 2,5-bis(4-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole derivatives: their synthesis and fluorescence properties for anion sensors[J]. Tetrahedron Lett 2007, 48: 7 788-7 792.
- [7] Zheng Qingzhong, Zhang Xiaomin, Xu Ying, et al. Synthesis, biological evaluation, and molecular docking studies of 2-chloropyridine derivatives possessing 1,3,4-oxadiazole moiety as potential antitumor agents[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2010, 18: 7 836-7 841.
- [8] 杜海堂. 1,2,4-三唑类衍生物的合成与生物活性[D]. 天津: 天津大学理学院化学系, 2009.

[责任编辑: 顾晓天]