

乙酰氨基苯基类中氮茛化合物的合成 和荧光性质

吴 婧, 李来发, 沈永淼, 王炳祥, 沈 健

(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] 合成了 2 个乙酰氨基苯基类中氮茛化合物, 研究了它们在乙醇溶剂中的紫外光谱和荧光光谱, 发现乙酰氨基苯基类中氮茛化合物与氨基苯基类中氮茛化合物相比荧光量子效率提高, 发射波长明显蓝移, 化合物 5a 比 4a 有 20 nm 左右的蓝移, 化合物 5b 比 4b 有 30 nm 左右的蓝移, 氨基苯基类中氮茛化合物的本体荧光和与羧基反应后生成的酰胺的最大荧光发射不在同一位置, 具有特定的 Stokes 位移. 因此, 氨基苯基类中氮茛化合物可以作为羧酸类化合物的荧光探针.

[关键词] 乙酰氨基苯基类中氮茛, 荧光光谱, 荧光探针

[中图分类号] O 626 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2007)01-0061-03

Synthesis and Fluorescence Properties of 3-(4-acetylam inophenyl)-Indolizine Derivatives

Wu Jing, Li Laifa, Shen Yongmiao, Wang Bingxiang, Shen Jian

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

Abstract Two 3-(4-am inophenyl)-indolizines (4a–4b) and two 3-(4-acetylam inophenyl)-indolizine derivatives (5a–5b) were synthesized. The fluorescence spectra and fluorescence quantum yields of the compounds (4a–4b, 5a–5b) were examined. It was found that 3-(4-acetylam inophenyl)-indolizine derivatives (5a–5b) have different Stokes shifts and increased fluorescence quantum yields compared with the corresponding 3-(4-am inophenyl)-indolizines (4a–4b). Therefore, the indolizines (5a–5b) may be used as fluorescence sensor for carboxylic acid compounds.

Key words acetylam inophenylindolizine, fluorescence spectrum, fluorescence sensor

0 引言

有机荧光物质是一类具有特殊光学性能的化合物, 除了目前已经广泛应用于荧光染料、颜料外, 随着人们对荧光化合物电子光谱及光物理行为的深入研究, 特别是对荧光化合物的分子结构、周围环境给化合物光谱和发光强度带来的影响及规律的认识, 人们在利用荧光化合物分子作为探针检测各种不同体系的状态变化或某种反应历程及其动态学等方面, 都有了很大的改观. 荧光化学传感器是近年来迅速发展起来的一个新的科学问题. 荧光化合物作为探针可研究多种问题, 它不仅在药理学、生理学研究方面有重要价值, 而且在环境科学、信息科学方面也有独到的贡献^[1-6]. 根据不同用途, 要求有机化合物除了具有荧光性外还需要具有某些特别的性质, 如分子识别、高的稳定性等其它特定的物理性质. 研究有机化合物分子结构与荧光性质的关系有助于我们更好地对有机荧光化合物分子进行结构修饰和性质认识.

收稿日期: 2006-07-03 修回日期: 2006-09-06

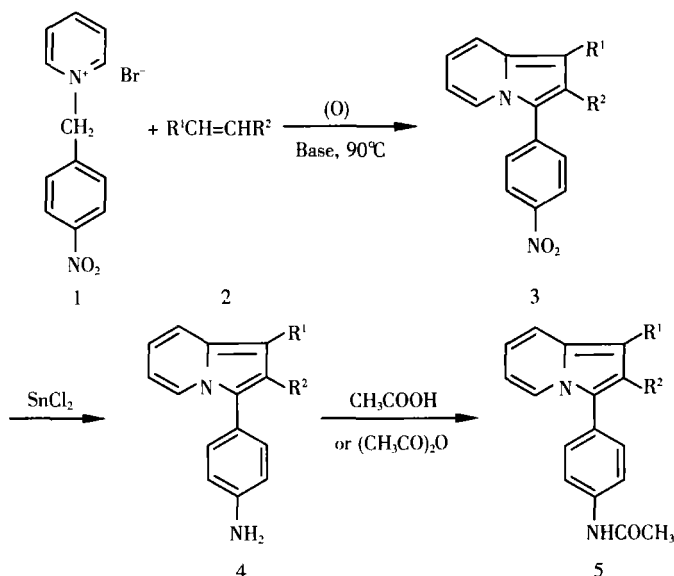
基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金 (04KJD150103)、南京师范大学青蓝工程奖励基金 (1090BL51) 资助项目.

作者简介: 吴 婧 (1982–), 女, 硕士研究生, 主要从事应用化学的学习与研究. E-mail: nswujing@163.com

通讯联系人: 王炳祥 (1964–), 教授, 主要从事有机化学的教学与研究. E-mail: wangbingxiang@njnu.edu.cn

中氮茚是一类良好的荧光发射基团, 前文^[7, 8]研究了一系列中氮茚化合物分子中不同取代基对其荧光光谱和荧光量子效率的影响, 发现中氮茚环上的氰基和酯基具有较好的荧光助色作用. 报道了氨基苯基类中氮茚化合物作为质子探针的研究结果^[9]. 本文报道 2 个乙酰氨基苯基类中氮茚化合物的合成, 初步探讨了氨基苯基类中氮茚作为羧酸类化合物的荧光探针的可能性.

Scheme 1



a; $R^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$; b; $R^1 = R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

a $R^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$; b $R^1 = R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

熔点用显微熔点测定仪测定, 温度未作校正; 核磁共振用 Bruker 公司 AN-400 型仪测定, DMSO 为溶剂, TMS 为内标; 红外光谱用 Nicolet Nexus 670 型仪测定, KBr 压片; 紫外光谱用 Varian 公司的 Cary50 紫外可见光谱仪测定; 荧光光谱用 Varian 公司 Cary Eclipse 荧光光谱仪测定. 相对荧光量子效率测量以硫酸奎宁为标准物, 按参考文献 [7] 测量.

化合物 (1-4) 按参考文献 [9] 合成; 所用溶剂无水乙醇为市售分析纯试剂, 使用前经过干燥、重新精馏, 经荧光检测无干扰后使用.

1.2 合成路线

见 Scheme 1.

1.3 化合物 5a-5b 的合成

在 25 mL 的单口瓶中加入 5 mmol 的中氮茚 4、5.5 mmol 的冰醋酸及 9 mmol 醋酸酐, 缓缓加热 30 min, 然后将反应混合物小心倒入 5 mL 冷水中, 并继续搅拌, 用冰水冷却, 过滤, 干燥, 得粗产品, 经硅胶柱层析 [展开剂为: $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯}) = 4:1$] 得化合物 5 纯品. 有关化合物 5a-5b 的分析表征数据见表 1、表 2.

2 结果与讨论

氨基苯基类中氮茚化合物 (4a-4b) 和乙酰氨基苯基类中氮茚化合物 (5a-5b) 在乙醇溶剂中的紫外光谱和荧光光谱数据见表 3. 从实验结果我们发现乙酰氨基苯基类中氮茚化合物与氨基苯基类中氮茚化合物相比荧光量子效率提高, 发射波长明显蓝移 (见图 1), 化合物 5a 比 4a 有 20 nm 左右的蓝移, 化合物 5b 比 4b 有 30 nm 左右的蓝移, 氨基苯基类中氮茚化合物的本体荧光和与羧基反应后生成的酰胺的最大荧光发射不在同一位置, 具有特定的 Stoke's 位移. 因此, 氨基苯基类中氮茚化合物可以作为羧酸类化合物的荧光探针.

表 1 化合物 5a- 5b的产率、熔点和元素分析数据

Table 1 Production rate, melting point and elemental analysis data of compound 5a- 5b

Compound	R ¹	R ²	Yield/%	m.p./℃	Elemental analysis/(%, Calcd.)		
					C	H	N
5a	CO ₂ CH ₃	H	84	194~196	70.02 (70.12)	4.84 (5.23)	9.11 (9.09)
5b	CO ₂ CH ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₂ CH ₃	85	168~170	66.32 (66.99)	5.47 (5.62)	6.69 (7.10)

表 2 化合物 5a- 5b的¹H NMR, IR和MS数据

Table 2 ¹H NMR, IR and MS data of compound 5a- 5b

Compound	¹ H NMR, δ	IR (K) /cm ⁻¹	MS(m/z) %
5a	2.09 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 6.88-6.91 (m, 1H), 7.20-7.24 (m, 2H), 7.55 (d, J=8.4 Hz, 2H), 7.75 (d, J=8.4 Hz, 2H), 8.14 (d, J=9.0 Hz, J=0.8 Hz, 1H), 8.45 (dd, J=7.1 Hz, J=0.8 Hz, 1H), 10.13 (s, 1H)	3292, 3098, 2949, 1769, 1696, 1510, 1224	308 (M ⁺ , 100), 266 (33.27), 235 (16.58), 207 (19.25), 178 (17.53), 89 (35.01)
5b	1.17 (t, J=7.1 Hz, 3H), 1.29 (t, J=7.1 Hz, 3H), 2.09 (s, 3H), 4.17 (q, J=7.1 Hz, 2H), 4.26 (q, J=7.1 Hz, 2H), 6.91-6.95 (m, 1H), 7.27-7.31 (m, 1H), 7.44 (d, J=8.6 Hz, 2H), 7.75 (d, J=8.6 Hz, 2H), 8.12 (d, J=9.1 Hz, 1H), 8.21 (d, J=7.1 Hz, 1H), 10.17 (s, 1H)	3325, 3109, 3027, 2972, 1739, 1689, 1593, 1512, 1211	394 (M ⁺ , 100), 351 (18.89), 322 (49.59), 277 (14.29), 250 (11.88), 205 (39.78), 178 (12.14)

表 3 化合物 (4a- 4b, 5a- 5b)的紫外光谱和荧光光谱实验数据

Table 3 UV and fluorescence data of compound 4a- 4b, 5a- 5b

Compound	Absorbance			Emission	Φ
	λ _{max} /nm			λ _{max} /nm	
4a	263.83	288.62	302.87	468.33	0.16
4b	263.84	285.80	302.87	478.18	0.18
5a	268.01	299.76	334.97	447.72	0.20
5b	265.70	297.45	365.91	430.00	0.23

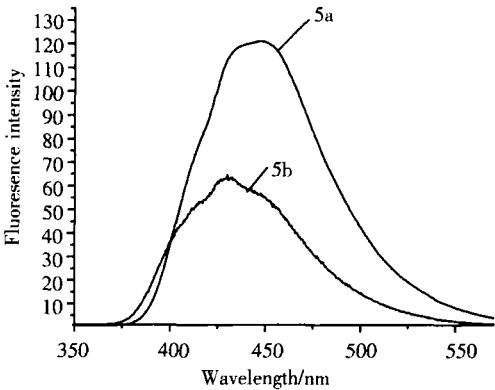


图 1 化合物 5a,5b的荧光图谱

Fig.1 Fluorescence spectra of compound 5a and 5b

[参考文献]

[1] Grieser F, Drummond C J. The physicochemical properties of self assembled surfactant aggregates as determined by some molecular spectroscopic probe techniques [J]. J Phys Chem, 1988, 92(20): 5580-5593.

[2] Kohler G J. Solvent effects on the fluorescence properties of anilines [J]. J Photochem, 1987, 38(2): 217-238.

[3] Wells C F, Salem M A. The effect of pH on the kinetics of the reaction of ion (II) with hydrogen peroxide in perchlorate media [J]. J Chem Soc A, 1968(1): 24-29.

[4] Birks J B. Photophysics of Aromatic Molecules [M]. New York: Wiley Interscience Press, 1970.

[5] Cundall R B, Jones M W. Photophysical processes in condensed phases [J]. Photochemistry, 1981, 11: 124-189.

[6] Vlahovic A, Druta I, Andrei M, et al. Photophysics of some indolizines derivatives from bipyridyl in various media [J]. J Lum, 1999, 82(2): 155-162.

[7] 沈永森, 顾晓天, 冯玉英, 等. 中氮茛羧酸酯的合成和光学性能研究 [J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2003, 26(4): 65-68.

[8] 王炳祥, 沈永森, 沈健, 等. 中氮茛腈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.

[9] 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.

[责任编辑: 顾晓天]