

1,2,3-中氮茛三甲酸三乙酯的合成及其光谱性质研究

刘磊¹ 杨安博² 马振毛²

(1. 山东临沂大学资源环境学院, 山东 临沂 276000)
(2. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 合成了一种 1,2,3-中氮茛三甲酸三乙酯 3(化合物 3),并用红外、核磁表征了其结构。紫外光谱研究表明其最大吸收峰在 325 nm; 荧光光谱分析结果显示在不同 pH 值溶液中,随着碱性增强化合物 3 的最大荧光发射波长发生蓝移且强度逐渐增大至最大值; 金属离子识别研究发现化合物 3 对 Cu^{2+} 有着较好的选择性识别能力,并且灵敏度较高,可作为 Cu^{2+} 荧光识别探针。

[关键词] 中氮茛衍生物,合成,紫外光谱,荧光光谱

[中图分类号] O632.32 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2012)04-0059-04

Synthesis and Spectral Properties of Triethyl Indolizine-1,2,3-Tricarboxylate

Liu Lei¹, Yang Anbo², Ma Zhenmao²

(1. College of Resources and Environment, Linyi University, Linyi 276000, China)
(2. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Triethyl indolizine-1,2,3-tricarboxylate 3 (compound 3) was prepared and characterized by IR, ^1H NMR. Ultraviolet spectroscopy studies showed the maximum absorption peak at 325 nm. The fluorescence spectra of the compound in different pH buffer solutions were studied. The results indicated that the fluorescence properties were affected apparently by the pH value. With the increasing of the pH, the fluorescent intensity of compound 3 could be increased, and the emission wavelength was blue shifted. The influence of different metal ions was measured, so as to find compound 3's recognizing properties on some metal ions. We find fluorescence can be decreased evidently by the copper ions, so compound 3 is promising to be the fluorescent probes for copper ions.

Key words: indolizine derivatives, synthesis, ultraviolet spectroscopy, fluorescence spectroscopy

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^[1-3]。一般除荧光性质的要求外,根据不同用途需要,还要求其具有某些特别的性质,如分子识别、高稳定性等^[4,5]。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的性质认识和结构修饰。

中氮茛是一类良好的荧光发射基团。本实验室^[6-10]前期曾经报道,在一系列具有不同取代基的中氮茛化合物分子的荧光光谱和荧光量子效率研究中,发现氨基苯基中氮茛化合物在酸性条件下的荧光强度远大于其在碱性条件下的荧光强度,中氮茛环上的氰基和酯基具有较好的荧光助色作用。因此,本文通过改变中氮茛环上的取代基,合成了 1 个具有三酯基取代的新型中氮茛衍生物,并研究该化合物在不同 pH 值及不同金属离子影响下的荧光行为,为其进一步应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

红外光谱用 Nicolet Nexus 670 型红外光谱仪测定,固体样品用 KBr 压片。核磁共振谱用 Bruker 公司

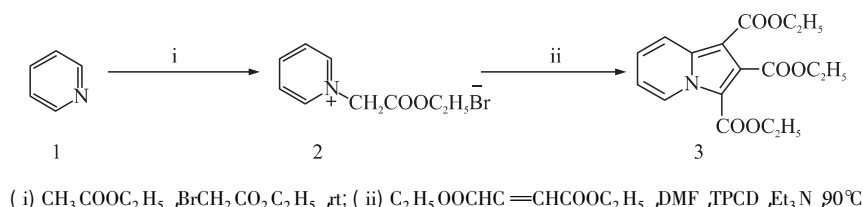
收稿日期: 2012-03-28.

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2008435).

通讯联系人: 刘磊, 助教, 研究方向: 有机功能材料. E-mail: kurs122001@163.com

AN-400 型核磁共振仪测定, DMSO 为溶剂, TMS 为内标. 紫外光谱用 Cary 50 紫外光谱仪测定. 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.

试剂及条件见图解 1.



图解 1 试剂及条件

Scheme 1 Reagents and conditions

1.2 中氮茚衍生物 3 的合成

称取 5 mmol 鎗盐溶于 40 mL DMF 中, 加入 5.0 mL 三乙胺, 25 mmol 顺丁烯二酸二乙酯, 4.4 g TPCD (二铬酸氢四吡啶合钴) 在 90°C 下反应 4 ~ 5 h 后 (TLC 跟踪) 冷却, 在搅拌下将反应液倒入 100 mL 5% 的 HCl 溶液中, 静置约 0.5 h 后, 有黄色沉淀析出, 抽滤, 并用 5% 的 HCl 溶液洗涤数次, 即得中氮茚酯粗品. 用乙醇重结晶得到纯品. 合成的化合物物理性质和光谱数据如下:

1 2 3 中氮茚三甲酸三乙酯, 此化合物产物为白色晶体, IR (KBr) ν : 3096, 2985, 1734, 1688, 1536, 1440, 1252, 1131, 789, 756 cm^{-1} ; ^1H NMR δ : 7.27 ~ 7.31 (m, 1H, ArH), 7.56 ~ 7.60 (m, 1H, ArH), 8.25 ~ 8.28 (m, 1H, ArH), 9.43 (t, $J = 3.4$ Hz, 1H, ArH), 4.24 ~ 4.34 (m, 6H, $-\text{OCH}_2-$), 1.25 ~ 1.33 (m, 9H, $-\text{CH}_3$).

2 结果与讨论

2.1 中氮茚类衍生物的紫外-可见吸收光谱

通过对化合物 3 在 DMSO 中的 UV-vis 吸收光谱进行研究 (图 1), 我们发现, 化合物 3 在 250 ~ 450 nm 范围内, 有一个较强的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁吸收峰, 其最大吸收波长在 325 nm.

2.2 中氮茚类衍生物的荧光光谱

2.2.1 pH 值对化合物 3 荧光光谱的影响

研究了化合物 3 在不同浓度的 H^+ 溶液的 BR 缓冲溶液中的荧光性能. 室温下用 100 mL 容量瓶配制浓度为 10^{-5} mol/L 的化合物 3 的 DMSO 水溶液 ($V_{\text{DMSO}}:V_{\text{水溶液}} = 1:9$), 在不同 pH 值条件下测试化合物 3 的荧光强度, 于 360 ~ 600 nm 扫描范围内检测荧光.

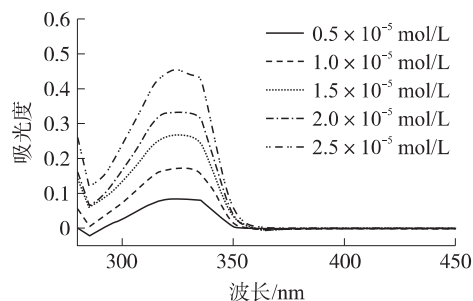


图 1 化合物 3 在 DMSO 中的 UV-vis 吸收光谱

Fig. 1 UV-vis absorption spectra of compound 3 in DMSO

表 1 化合物 3 在不同 pH 值下的荧光光谱数据 (Ex = 275 nm, slit = 5 × 5)

Table 1 The fluorescent spectra of compound 3 in different pH (Ex = 275 nm, slit = 5 × 5)

pH	1.1	2.5	4.2	6.1	7.2	8.4	10.6	12.7
发射波长 λ_{max}	440	436	436	434	440	440	429	408
荧光强度	239	449	415	465	429	494	481	938

通过表 1 发现, 在 pH = 1.10 ~ 12.80 范围内, 化合物 3 (10^{-5} mol/L) 荧光发射强度随着体系碱性的增强而逐渐增强, 当 pH = 1.1 时化合物 3 荧光强度最弱, pH = 12.7 时荧光强度最强, 在 pH = 2.5 ~ 10.6 范围荧光强度变化不明显. 从表 1 可以看出在强碱体系中, 化合物 3 的最大荧光发射波长发生蓝移.

2.2.2 金属离子对化合物 3 的荧光光谱的影响

为了进一步研究化合物 3 对金属离子的识别作用, 我们选取 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 8 种金属离子进行了离子识别实验. 室温下, 用 50 mL 容量瓶分别配制浓度为 10^{-5} mol/L 的化合物 3 的 DMSO 溶液, 移 3 mL 至石英比色皿中, 分别定量加入 8 种金属离子水溶液, 进行浓度梯度实验,

检测其荧光光谱.

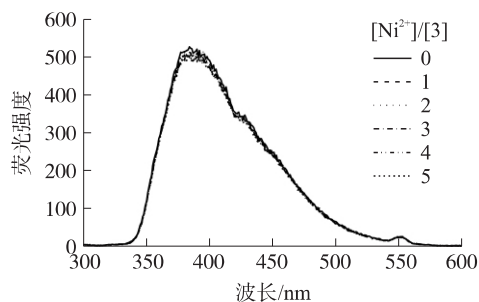


图2 不同浓度 Ni^{2+} 存在时化合物 3 的荧光光谱

Fig. 2 The fluorescent spectra of compound 3 in different concentrations of Ni^{2+}

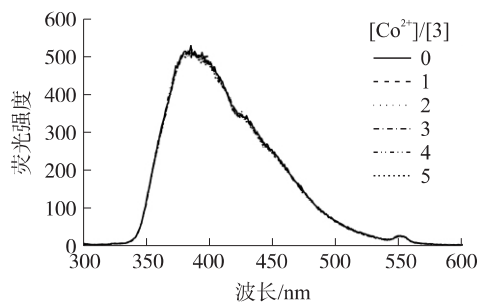


图3 不同浓度 Co^{2+} 存在时化合物 3 的荧光光谱

Fig. 3 The fluorescent spectra of compound 3 in different concentrations of Co^{2+}

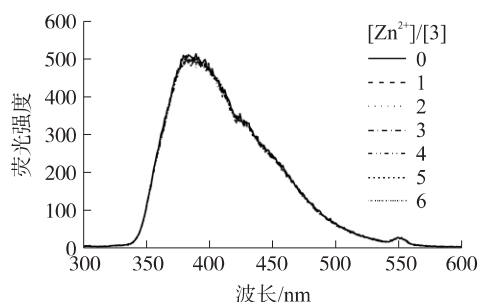


图4 不同浓度 Zn^{2+} 存在时化合物 3 的荧光光谱

Fig. 4 The fluorescent spectra of compound 3 in different concentrations of Zn^{2+}

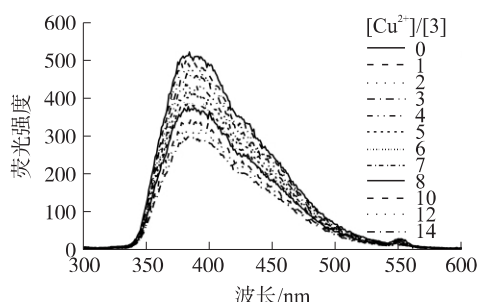


图5 不同浓度 Cu^{2+} 存在时化合物 3 的荧光光谱

Fig. 5 The fluorescent spectra of compound 3 in different concentrations of Cu^{2+}

通过实验我们发现化合物 3 的 DMSO 溶液在 383 nm 处有一较强的发射峰. 我们比较了 9 种不同离子对于主体化合物 3 荧光光谱的影响(见表 2), 发现 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Na^{+} 、 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 等 8 种离子对于主体化合物 3 的荧光光谱几乎没有影响, 增强和减弱程度在 5% 以内, 当加入 Cu^{2+} 后我们发现, 主体化合物 3 的荧光强度随之猝灭, 当 Cu^{2+} 浓度达到主体化合物浓度(10^{-5} mol/L) 12 倍时, 荧光强度猝灭了 40%. 这一实验现象表明主体化合物 3 对于 Cu^{2+} 有着良好的选择性识别能力, 可作为 Cu^{2+} 荧光识别探针.

表 2 化合物 3 在不同金属离子存在下的荧光光谱数据(激发波长 = 275 nm, 狭缝宽度 = 5×5)

Table 2 The fluorescent spectra of compound 3 in different metal ions(Ex = 275 nm, slits = 5×5)

金属离子	None	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Na^{+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Ca^{2+}	Co^{2+}
荧光强度	523	405	525	506	516	520	517	505	515	513

3 结论

本文合成了一种 1,2,3-中氮茚三甲酸三乙酯, 并通过红外、核磁等表征了其结构. 通过对其紫外光谱和荧光光谱的研究, 发现不同浓度的此化合物紫外最大吸收波长为 325 nm, pH 值效应表明此化合物在 pH = 7 左右时荧光发射强度较稳定. 离子识别实验表明对 Cu^{2+} 选择性识别性较好, 灵敏度高, 可作为 Cu^{2+} 识别荧光探针.

[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(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. 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] 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, 4 (2): 650-652.
- [7] 沈珠英, 王炳祥, 沈健, 等. 3-吡啶基中氮茛类化合物的合成和荧光性质 [J]. 高等学校化学学报, 2008, 19(68): 916-918.
- [8] 韩巧荣, 江玉亮, 王炳祥, 等. 不同 pH 下 3-吡啶取代类中氮茛化合物的荧光行为 [J]. 功能材料, 2010, 11(41): 1 927-1 928.
- [9] 王炳祥, 沈永森, 沈健, 等. 中氮茛类化合物的合成及其荧光性质的研究 [J]. 化学学报, 2004, 62(17): 1 649-1 652.
- [10] 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]

(上接第33页)

- [4] Craighead H G. Nanoelectromechanical systems [J]. Science, 2000, 290(5496): 1 532-1 535.
- [5] Williams P A, Papadakis S J, Patel A M, et al. Torsional response and stiffening of individual multiwalled carbon nanotubes [J]. Phys Rev Lett, 2002, 89(25): 255502-1-255502-4.
- [6] Jeong B W, Lim J K, Sinnott S B. Torsional stiffening of carbon nanotube systems [J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(9): 093102-1-093102-3.
- [7] Zhao R J, Luo C L. Torsion-induced mechanical couplings of single-walled carbon nanotubes [J]. Appl Phys Lett, 2011, 99 (23): 231904-1-231904-3.
- [8] Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions [J]. J Chem Phys, 2000, 112(14): 6 472-6 486.
- [9] 韩同伟, 贺鹏飞. 石墨烯弛豫性能的分子动力学模拟 [J]. 物理学报, 2010, 59(5): 3 408-3 413.
- [10] Brenner D W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films [J]. Phys Rev B, 1990, 42(15): 9 458-9 471.
- [11] Brenner D W, Harrison J A, White C T, et al. Molecular dynamics simulations of the nanometer-scale mechanical properties of compressed Buckminsterfullerene [J]. Thin Solid Films, 1991, 206(1/2): 220-223.
- [12] Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids [M]. Clarendon, Oxford: Oxford Science Publications, 1987: 20-23.
- [13] Lennard-Jones J E. On the determination of molecular fields. I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature [J]. Proc R Soc A, 1924, 106(738): 441-462.
- [14] 田建辉, 韩旭, 刘桂荣, 等. SiC 纳米杆的弛豫性能研究 [J]. 物理学报, 2007, 56(2): 643-648.
- [15] Chang T C. Torsional behavior of chiral single-walled carbon nanotubes is loading direction dependent [J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(21): 201910-1-201910-3.
- [16] Jeong B W, Lim J K, Sinnott S B. Torsional stiffening of carbon nanotube systems [J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(9): 093102-1-093102-3.

[责任编辑: 顾晓天]