

两种磺酰胺类化合物的合成及其对 Fe^{3+} 的氧化-还原荧光“开-关”性质

杨运旭, 邓小容, 季兴跃, 秦丽娟, 孙 镇
(北京科技大学化学系, 北京 100083)

摘要 合成了两种磺酰胺类化合物, 并研究了其荧光性能. 通过它们对金属阳离子的选择性识别实验, 发现其在乙醇水溶液中均对 Fe^{3+} 有专一性的识别作用, 并在 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 和 H_2O_2 的存在下, 两种化合物对 Fe^{3+} 都具有氧化-还原荧光“开-关”作用.

关键词 磺酰胺; 氧化-还原; 荧光“开-关”

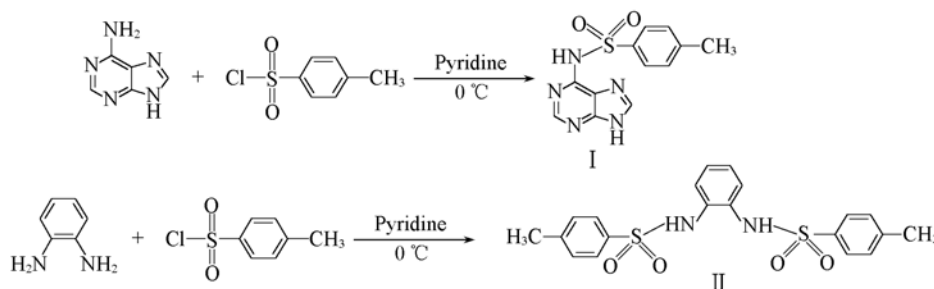
中图分类号 O625; O641.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)05-0919-04

寻找具有高度选择性的荧光化学传感器来检测生物体内的各种金属离子具有十分重要的意义. 为此, 已经有许多成功的研究报道^[1-6]. 铁离子是生物体内具有重要作用的金属离子之一, 在生物体细胞代谢中占有十分重要的位置^[7,8]. 但是, 针对 Fe^{3+} 专一选择性识别的荧光化学传感器报道较少. 因此, 设计合成对 Fe^{3+} 有专一性荧光响应的化学传感器分子并对其荧光性质进行研究具有十分重要的意义.

具有磺酰胺发光团结构的化合物对生物体内的 Zn^{2+} 有荧光选择响应^[1]. 我们合成了与文献[1]中所示结构相类似的主体化合物 I 和 II (合成路线如 Scheme 1 所示), 并试图探讨主体 I 和 II 对 Zn^{2+} 的作用. 结果表明, 主体 I 和 II 对 Zn^{2+} 无识别, 而对 Fe^{3+} 有专一的荧光响应, 即 Fe^{3+} 对主体 I 和 II 有荧光猝灭作用. 通过 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 和 H_2O_2 的辅助作用, 进一步发现这两种主体均对 Fe^{3+} 有氧化-还原荧光“开-关”作用. 主体 I 和 II 对 Fe^{3+} 的这种选择性识别尚未见文献报道.



Scheme 1 Synthesis routes of compounds I and II

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

F4500 荧光光谱仪(Hitaichi). 腺嘌呤(B. R. 级)、邻苯二胺(A. R. 级)、对甲基苯磺酰氯(A. R. 级)、吡啶(A. R. 级)、无水乙醇(A. R. 级)和各种金属氯化物(A. R. 级)均购自北京化学试剂公司.

1.2 主体的合成

1.2.1 主体 I 的合成 将 0.25 g (1.85 mmol) 腺嘌呤加入到带有磁搅拌的 50 mL 三口瓶中, 加入 3 mL 无水吡啶成悬浊液, 在冰盐浴中冷却到 0 ~ 5 °C; 慢慢滴加对甲苯磺酰氯 0.42 g (2.2 mmol) 的 3 mL 无

收稿日期: 2007-09-28.

基金项目: 北京科技大学重点科研项目基金(批准号: 20060604990)资助.

联系人简介: 杨运旭, 男, 副教授, 主要从事有机化学及分子识别研究. E-mail: yxyang@sas.ustb.edu.cn

水吡啶溶液,滴加时保持体系在 5 °C 以下. 在 0 ~ 5 °C 反应 2 h, 用 TLC 检测反应完全. 减压蒸馏除去吡啶, 得到浅黄色固体. 以 1:1 体积比的乙酸乙酯/石油醚为流动相, 经硅胶柱层析纯化得到主体 I 纯品, 为浅棕色固体, m. p. 205 ~ 207 °C.

IR(KBr 压片), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3311.87(s, NH), 3158.05(s), 2923.58(s, C—H), 1675.74(s, C=C or C=N), 1597.67(s, N=N), 1479.14(m, —SO₂—), 1382.69(s, Ar—SO₂—N), 1352.15(w), 1289.32(m), 1150.27(s, S=O), 1086.81(m), 670.77(s), 573.47(s). ¹H NMR(CD₃OD, 400 MHz), δ : 8.47(s, 1H, N=CH—N), 8.21(s, 1H, N=CH—N), 8.12(d, 2H, ArH), 7.43(d, 2H, ArH), 2.41(s, 3H, —CH₃). 元素分析(%)实测值(C₁₂H₁₁N₅O₂S 计算值): C 50.67(49.82), H 4.24(3.83), N 23.09(24.21).

1.2.2 主体 II 的合成 将 50 mg(0.46 mmol) 邻苯二胺加入到带有磁搅拌的 50 mL 三口瓶中, 加入 2 mL 二氯甲烷和 1 mL 无水吡啶溶解, 用冰盐浴冷却到 0 ~ 5 °C, 慢慢滴加对甲苯磺酰氯 0.184 g(0.97 mmol) 的 3 mL 二氯甲烷溶液, 保持 0 ~ 5 °C 反应 2 h. 用 TLC 检测反应完全, 停止反应, 加入 2 mL 浓盐酸酸化除去吡啶, 用乙酸乙酯萃取(10 mL × 3), 合并有机层, 并用去离子水洗涤 2 次, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压蒸除去溶剂, 得到浅红色固体. m. p.: 198 ~ 199 °C.

IR(KBr 压片), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3318.97(m, NH), 3219.94(s), 1596.29(m, C=C), 1499.06(m), 1414.89(m), 1326.25(s, Ar—SO₂—N), 1278.25(m), 1249.72(m), 1150.09(S=O), 1087.94(s), 934.31(m), 836.88(m), 809.97(m), 664.52(s), 559.70(s). ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz), δ : 7.58(d, 3H, ArH), 7.22(d, 3H, ArH), 7.02(m, 2H, ArH), 6.95(m, 2H, ArH), 6.91(s, 2H, ArH), 2.39(s, 6H, CH₃). 元素分析测定值(% , C₂₀H₂₀N₂O₄S₂ 计算值): C 58.55(57.67), H 5.10(4.84), N 6.85(6.73).

1.3 阳离子荧光识别实验

分别配制 1×10^{-4} mol/L 主体 I 和 II 的乙醇溶液, 并用二次蒸馏水分别配制 1×10^{-2} mol/L 的 Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Mg²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Hg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺ 和 Co²⁺ 离子的标准溶液.

在荧光比色皿中加入 1.00 mL 无水乙醇, 再加入 50 μ L 主体 I 溶液, 摇匀, 通过荧光激发和发射扫描出最大的发射波长. 然后分别在 1.00 mL 无水乙醇和 50 μ L 主体 I 中滴加入 20 μ L 阳离子溶液, 在其最大激发波长下测定其荧光发射光谱. 在 1.00 mL 无水乙醇和 50 μ L 主体 I 中, 逐渐滴加其有识别作用的阳离子, 使阳离子的浓度不断增加(加入的体积从 0.40 μ L 至 40 μ L), 并分别测定其荧光发射光谱.

主体 II 的荧光光谱测定方法和主体 I 相同.

2 结果与讨论

2.1 主体 I 的阳离子识别

2.1.1 离子选择性 经过对主体 I 荧光激发和发射扫描, 得到最大激发波长为 283 nm. 在 283 nm 下主体 I 和阳离子的识别荧光光谱如图 1 所示. 主体 I 在 283 nm 激发下, 其最大发射波长为 338 nm. 当分别向其中滴加金属阳离子时, 结果显示只有 Fe³⁺ 对其荧光强度有幅度较大的减弱作用, 即有荧光猝灭作用; 而其它金属阳离子对主体 I 的荧光强度均有少量的增强作用, 但增强效果不明显. 此结果与文献[1]报道的含磺酰胺发光团结构的化合物能识别 Zn²⁺ 不相同, 从而显示出主体 I 对 Fe³⁺ 具有选择识别的作用.

2.1.2 Fe³⁺ 对主体 I 的荧光滴定 当在主体 I 体系中逐渐增加 Fe³⁺ 时, 结果显示, 主体的发射强度呈现出逐渐减弱的趋势. 如图 2(A) 所示; 当初次滴

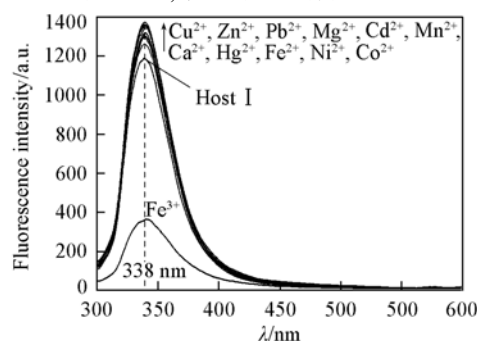


Fig. 1 Fluorescence spectra of host I under the action of different ions

加 Fe^{3+} 时, 主体的荧光强度减弱的趋势最大. 随着 Fe^{3+} 浓度的增加, 主体荧光强度的减弱趋势变小, 且主体 I 对 Fe^{3+} 的识别结合比值约为 3:1, 如图 2(B) 所示.

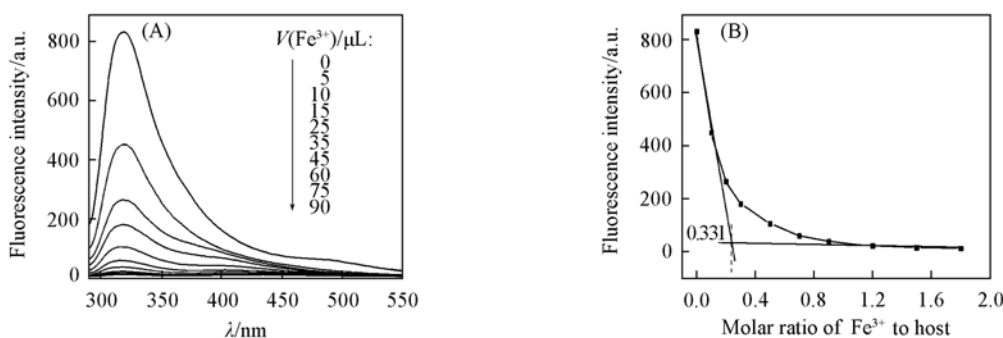


Fig. 2 Emission spectra(A) of host I and fluorescence intensity curve(B) at 338 nm at different molar ratios of Fe^{3+} to host

2.1.3 主体 I 对 Fe^{3+} 氧化-还原荧光“开-关”作用 当在 1.00 mL 无水乙醇、50 μL 主体 I 和 50 μL Fe^{3+} 试样中, 逐渐滴加还原剂水溶液 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 并扫描荧光光谱时, 发现随着还原剂盐酸羟胺的加入, 主体的荧光强度有增强的趋势[如图 3(A) 所示]. 其强度变化与加入盐酸羟胺的体积基本成直线关系. 因为盐酸羟胺能还原 Fe^{3+} 为 Fe^{2+} , 从而降低了体系中 Fe^{3+} 的含量; 当滴加盐酸羟胺使体系中基本不含 Fe^{3+} , 并改为滴加体积分数为 2% 的 H_2O_2 时, 主体的荧光强度又逐渐减弱, 其变化趋势与 Fe^{3+} 对主体 I 的荧光滴定结果相同[如图 3(B) 所示]. 其原因是 H_2O_2 能够氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} , 从而增加了体系中的 Fe^{3+} 含量.

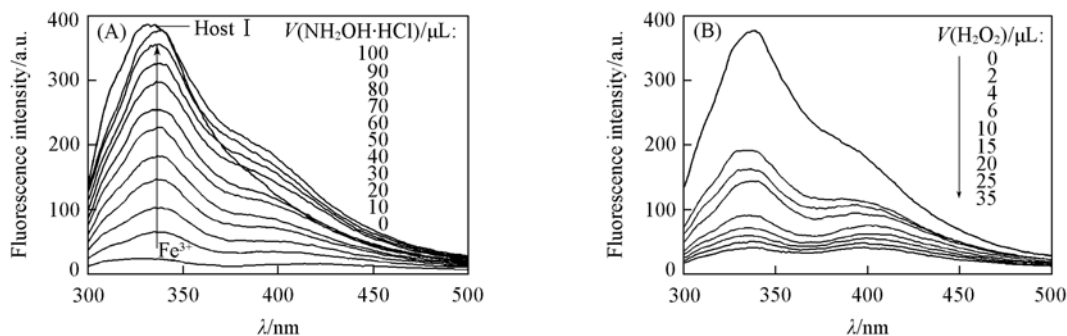


Fig. 3 Fluorescence spectra of host I under the action of Fe^{3+} while dropping $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ aqueous solution(A) and fluorescence spectra while dropping H_2O_2 with a volume fraction of 20% after $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (B)

从上述结果可以看出, 主体 I 对 Fe^{3+} 具有选择性识别作用, 并且在 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 和 H_2O_2 的存在下具有氧化-还原荧光“开-关”作用.

2.2 主体 II 的阳离子识别

主体 II 的最大激发波长为 281 nm, 在此激发波长下, 其最大发射波长在 339 nm. 其离子选择性及 Fe^{3+} 对主体 II 的荧光滴定实验结果与主体 I 相似, 其识别结合比值为 3:1, 结果分别如图 4 和图 5 所示.

主体 II 对 Fe^{3+} 的氧化-还原荧光“开-关”实验同主体 I. 结果表明, 随着还原剂盐酸羟胺的加入, 主体 II 的荧光强度有增强的趋势, 其强度变化与加入盐酸羟胺的体积基本成直线关系. 当滴加盐酸羟胺使体系中基本不含 Fe^{3+} , 并改为滴加体积分数为 2% 的 H_2O_2 时, 主体 II 的荧光强度又逐渐减弱, 其变化趋势与 Fe^{3+} 对主体 I 的荧光滴定相同. 结果表

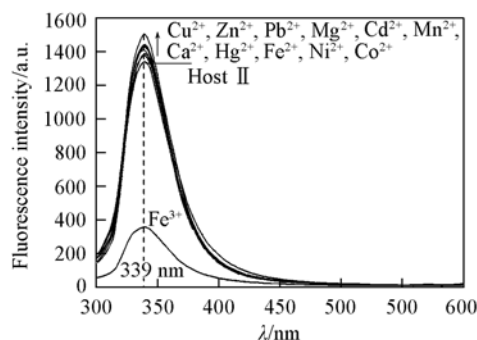


Fig. 4 Fluorescence spectra of host II under the action of different ions

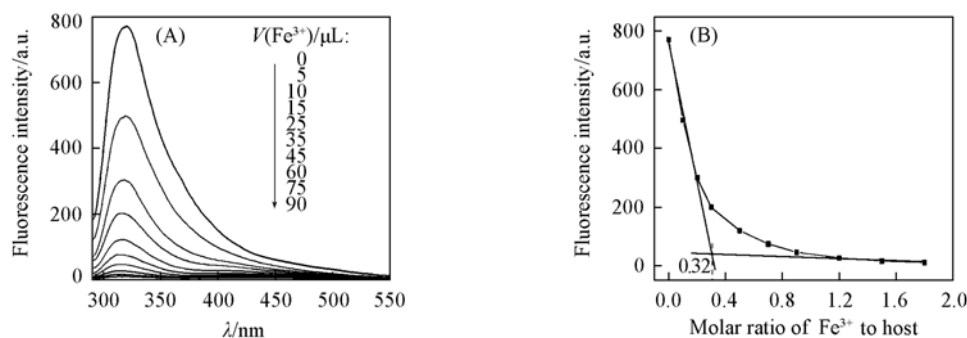


Fig. 5 Emission spectra (A) and fluorescence intensity curve (B) of host II at 338 nm at different molar ratio of Fe^{3+} to host

明, 主体 II 对 Fe^{3+} 亦具有选择识别作用, 且在 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 和 H_2O_2 的存在下对 Fe^{3+} 具有氧化-还原荧光“开-关”作用。

两种磺酰胺主体化合物 I 和 II 对 Fe^{3+} 有选择性识别作用, 其响应机理目前尚不清楚. 据文献报道^[1], 8-磺酰氨基喹啉等磺酰氨基发光团结构对 Zn^{2+} 有选择性识别响应, 但上述结果证明主体 I 和 II 对 Zn^{2+} 均无选择性. 这说明主体 I 和 II 对 Fe^{3+} 的识别机理不同于 8-磺酰氨基喹啉对 Zn^{2+} 的识别机理。

参 考 文 献

- [1] Kimura E. , Koike T. . Chemical Society Reviews[J], 1998, **27**: 179—184
 [2] Meng X. M. , Zhu M. Z. , Liu L. , *et al.* . Tetrahedron Letters[J], 2006, **47**: 1559—1562
 [3] Zhi L. , Liu Z. L. , Lin J. , *et al.* . Tetrahedron Letters[J], 2007, **48**: 1629—1632
 [4] Weng Y. Q. , Teng Y. L. , Fan Y. , *et al.* . Inorganic Chemistry Communications[J], 2007, (10): 443—446
 [5] Yang H. , Zhou Z. G. , Jia X. , *et al.* . Tetrahedron[J], 2007, **63**: 6732—6736
 [6] Liu J. M. , Bu J. H. , Zheng Q. Y. , *et al.* . Tetrahedron Letters[J], 2006, **47**: 1905—1908
 [7] Bae S. H. , Tae J. S. . Tetrahedron Letters[J], 2007, **48**(31): 5389—5392
 [8] Feng L. H. , Chen Z. B. , Wang D. S. . Spectrochimica Acta, Part A[J], 2007, **66**: 599—603

Syntheses of Two Kinds of Tosylamine Compounds and Their Fluorescence Switch Character for the Oxidation-reduction of Fe^{3+}

YANG Yun-Xu^{*}, DENG Xiao-Rong, JI Xing-Yue, QIN Li-Juan, SUN Zhen

(Department of Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract Two kinds of Tosylamine compounds (I , II) were synthesized and their fluorescence abilities were studied. Through the study of their recognition with Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} cations, it was found that both of the two kinds of compounds had recognition to Fe^{3+} in EtOH/ H_2O system through a series of iron-reorganization study. The fluorescence was changed by the addition of Fe^{3+} , in which the fluorescence intensity of compounds I , II at 338 nm or 339 nm decreased. Under the co-existence of $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ and H_2O_2 , both of the two compounds showed up that there could be a fluorescence switch by oxidation-reduction of Fe^{3+} .

Keywords Tosylamine; Oxidation-reduction; Fluorescence switch

(Ed. : H, J, Z)