

基于咪唑的荧光传感器对磷酸二氢根离子的高选择性识别

苏冬冬, 牛浩涛, 王莹, 何家骥, 程津培
(南开大学化学学院, 元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071)

摘要 设计并合成了基于咪唑基团的高选择性的荧光传感器, 分别利用荧光和紫外-可见光谱研究了其对阴离子的识别. 结果显示, 该类荧光传感器只在 H_2PO_4^- 离子存在下发生显著的荧光猝灭现象, 并且产生一个新的荧光发射峰, 因此可用于乙腈溶液中 H_2PO_4^- 的快速有效检测.

关键词 咪唑; 荧光传感器; 阴离子识别

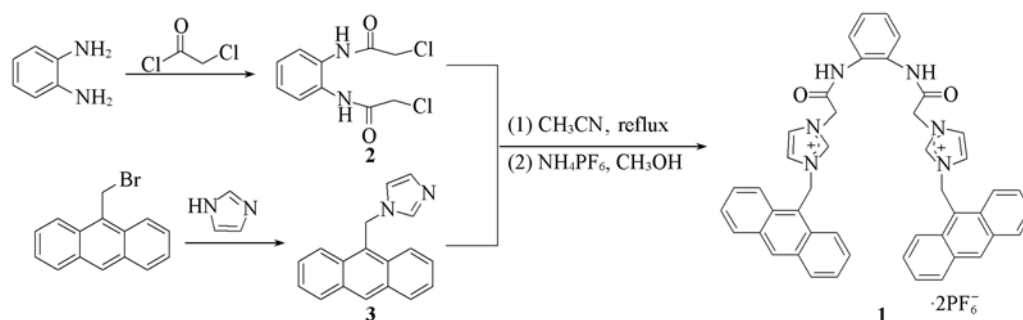
中图分类号 O625

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)04-0714-04

由于阴离子在化学、生物学、医药科学和环境科学中的重要作用, 阴离子识别的研究越来越引起人们的广泛关注. 设计与合成对阴离子具有选择性识别和传感作用的新型受体分子是当前超分子化学中迅速发展的研究领域之一^[1~4]. 由于磷酸盐离子在一些重要的生命进程中起着关键的作用, 例如能量存储、信号转换和基因构筑^[5~7], 因此对磷酸盐离子的识别尤为重要. 基于酰胺、脲、硫脲及吡咯的阴离子识别主体, 含有传统的氢键给体(N—H···X)的这类阴离子识别主体已经取得了广泛的发展. 另外, 具有正电荷的基团可以通过正、负电荷间的吸引力产生对阴离子的识别. 这类具有正电荷的基团有质子化的大环多胺类、胍类、1,3-二取代咪唑类及N取代吡啶类化合物, 它们不仅可以利用静电作用, 还可以利用氢键等作用力与阴离子发生相互作用.

1,3-二取代咪唑可以通过2位的CH与多种阴离子发生作用, 且与阴离子的结合能力要好于已经被广泛应用于阴离子识别的脲及吡咯等基团^[8]. 前文曾报道了基于咪唑盐的电化学及光电多信号的阴离子识别主体, 并显示出较好的识别效果^[9,10]. 本文选用与阴离子结合较强的咪唑鎓盐和比较常见的酰胺为识别位点, 以具有良好荧光效应的萘单元作为信号传感单元, 设计合成了一种结构新颖的阴离子传感器(反应式见 Scheme 1), 应用荧光和紫外-可见光谱研究了其对阴离子的识别.



Scheme 1 Synthetic procedure of receptor 1

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

9-溴甲基萘按文献[8]方法合成; 化合物 2 按文献[11]方法合成; 乙腈经干燥后用 P_2O_5 回流重

收稿日期: 2009-05-31.

基金项目: 国家“九七三”计划项目(批准号: G2007CB808000)资助.

联系人简介: 何家骥, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事物理有机化学研究. E-mail: jiaqihe@nankai.edu.cn

蒸; 四丁基铵盐购于 Acros 公司, 使用前用 P_2O_5 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 24 h; 其它试剂和溶剂均为市售分析纯.

北京泰克仪器有限公司 X-4 数字显示显微熔点测定仪; Bruker AC-P300 型核磁共振仪, TMS 为内标, DMSO- d_6 为溶剂; Hitachi-3010 紫外-可见分光光度计; Cary Eclipse 荧光分光光度计.

1.2 实验过程

1.2.1 9-(1-咪唑甲基)蒽(**3**)的合成 在冰浴下, 将 22 mg NaH(9.2 mmol) 加入到含有 57 mg 咪唑(8.4 mmol) 的 THF(20 mL) 溶液中, 在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 30 min. 将 542 mg 9-溴甲基蒽(2 mmol) 加入到上述混合溶液中, 逐渐升至室温, 继续搅拌 2 h 后, 将反应液倒入 50 mL 水中, 用 $CHCl_3$ 萃取, 将有机相用水洗涤 3 次, 干燥, 蒸除溶剂. 产物经柱层析(乙酸乙酯)分离, 收集第二带, 蒸干溶剂, 得到黄色固体 420 mg, 产率 81.4%. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$), δ : 6.02(s, 2H), 6.83(s, 1H), 6.98(s, 1H), 7.46~7.57(m, 5H), 8.03, 8.06(d, 2H, $J=8.07\text{ Hz}$), 8.15, 8.18(d, 2H, $J=8.16\text{ Hz}$), 8.53(s, 1H).

1.2.2 化合物 **1** 的合成 将 261 mg(1 mmol) 化合物 **2** 与 516 mg(2 mmol) 9-(1-咪唑甲基)蒽置于 100 mL 烧瓶中, 加入 40 mL 无水乙腈, 回流 24 h, 冷却, 过滤得二氯盐粗产品.

将 50 mL NH_4PF_6 的饱和甲醇溶液逐滴加入到 30 mL 的二氯盐的甲醇溶液中, 继续搅拌 0.5 h. 抽滤, 用甲醇洗涤, 干燥, 即得目标产物.

化合物 **1** 为淡黄色粉末, 产率 53%. m. p. $243\sim 244\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6), δ : 4.94(s, 4H), 6.55(s, 4H), 7.16(m, 2H), 7.44(m, 2H), 7.56~7.67(m, 10H), 7.77(s, 2H), 8.18, 8.20(d, 4H, $J=8.59\text{ Hz}$), 8.47, 8.49(d, 4H, $J=8.71\text{ Hz}$), 8.82, 8.84(d, 4H, $J=6.72\text{ Hz}$), 9.68(s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3CN), δ : 45.65, 51.08, 116.97, 121.79, 121.88, 122.42, 122.46, 123.88, 124.73, 125.44, 126.27, 127.86, 129.34, 130.54, 130.73, 131.28, 136.19, 163.43; 元素分析(%), $C_{46}H_{38}F_{12}N_6O_2P_2$ 计算值): C 55.46(55.43), H 3.86(3.84), N 8.39(8.43); ESI-MS, m/z : 851.13 $[M - PF_6]^+$.

1.3 化合物 **1** 对阴离子识别的紫外和荧光光谱测定

在 $5 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 化合物 **1** 的 CH_3CN 溶液中, 逐次加入 $5 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 阴离子的 CH_3CN 溶液, 然后采用紫外光谱仪记录主体化合物 **1** 的紫外光谱的变化. 利用 Hildebrand-Benesi 公式^[12] 计算识别常数 K_{ass} .

在 $5 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 化合物 **1** 的 CH_3CN 溶液中, 逐次加入 $5 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 阴离子的 CH_3CN 溶液, 然后采用荧光光谱仪记录主体化合物 **1** 的荧光光谱的变化, 激发波长为 350 nm.

2 结果与讨论

2.1 荧光光谱分析

通过荧光光谱分析了化合物 **1** 与不同阴离子之间的相互作用. 在乙腈溶液中, 以 350 nm 光作为激发光时, 化合物 **1** 在 395, 416 和 440 nm 处有 3 个荧光发射峰. 当阴离子浓度为 $2 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 时, 化合物 **1** 的荧光强度有显著差别, $H_2PO_4^-$ 离子引起化合物 **1** 荧光强度的显著下降, 而其它离子的加入只引起荧光强度的微小变化. 图 1 表明, 化合物 **1** 对 $H_2PO_4^-$ 离子有显著的识别效果; 图 2 显示了化合物 **1** 的荧光强度随着 $H_2PO_4^-$ 离子浓度的增加而产生的变化. 可以看出, 随着 $H_2PO_4^-$ 离子浓度的增加, 化合物 **1** 在 395, 416 和 410 nm 处的荧光强度显著降低, 推测其机理为光诱导电子转移过程(PET)^[13,14]. 同时, 在 500 nm 附近出现一个新的宽峰, 这是由于 $H_2PO_4^-$ 离子和化合物 **1** 相互作用, 使得 2 个蒽基团相互靠近产生一个新的发射峰所致^[15]. 为了验证在识别 $H_2PO_4^-$ 离子时其它阴离子的干扰情况, 考察了 $H_2PO_4^-$ 离子和其它阴离子的竞争性实验^[15]. 结果显示, 当 10 倍量的其它离子存在时($5 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$), 2 倍量的 $H_2PO_4^-$ 离子($1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$) 依然能显著猝灭主体的荧光, 说明化合物 **1** 在识别 $H_2PO_4^-$ 离子时, 其它阴离子没有干扰.

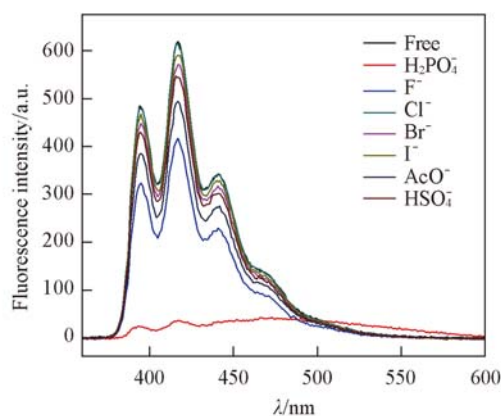


Fig. 1 Fluorescent emission change of compound **1** (5×10^{-6} mol/L) upon the addition of various anions (2×10^{-5} mol/L) in CH_3CN $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm.

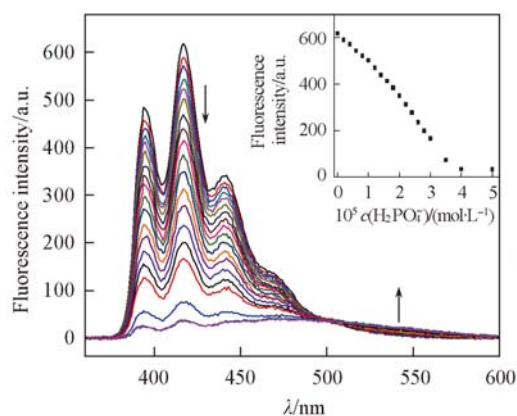


Fig. 2 Fluorescent emission of compound **1** in CH_3CN upon the addition of H_2PO_4^- ($0-5 \times 10^{-5}$ mol/L) $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm. Inset: plot of fluorescent emission at 416 nm vs. the concentration of H_2PO_4^- .

2.2 紫外光谱分析

图3显示 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_0/[\text{H}]_0 = 0 \sim 4$ 范围内化合物**1**的紫外光谱变化. 随着 H_2PO_4^- 离子浓度的增加, 化合物**1**在350, 368和387 nm处的吸收峰强度逐渐下降, 最大吸收峰分别红移至354, 372和391 nm. 当加入的 H_2PO_4^- 离子浓度为 1×10^{-4} mol/L时, 化合物**1**的吸收光谱逐渐稳定, 表明化合物**1**与阴离子之间能够形成比较稳定的化合物. 在同等条件下, 加入其它阴离子, 化合物**1**在300~450 nm区间没有发生显著的变化. 化合物**1**的紫外光谱的变化可以说明化合物**1**和 H_2PO_4^- 离子之间存在着较强的相互作用, 对 H_2PO_4^- 离子具有较强的选择性, 这与荧光光谱测定的结果一致. Job-plot结果(图4)显示, 化合物**1**与 H_2PO_4^- 离子的计量比为1:2. 利用Hildebrand-Benesi公式, 计算识别常数为 $K_{\text{ass}} = 4.2 \times 10^5$ L/mol².

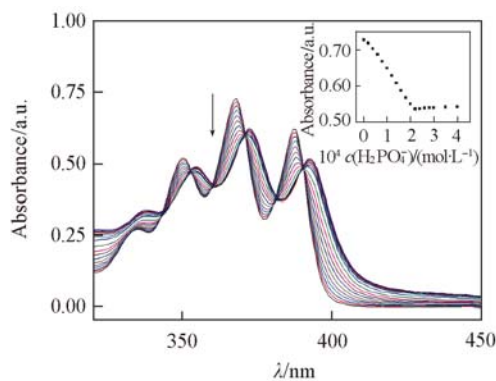


Fig. 3 UV-Vis titrations of receptor **1** upon addition of H_2PO_4^- ($0-4 \times 10^{-4}$ mol/L)

Inset: plot of absorbance value at 368 nm vs. $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$.

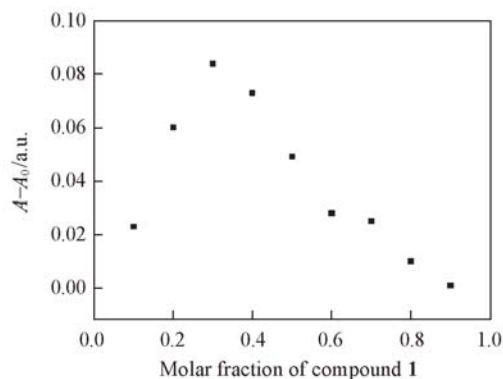


Fig. 4 Job-plot of compound **1** with H_2PO_4^-

利用 ^1H NMR方法研究了化合物**1**对 H_2PO_4^- 离子的识别. 随着 H_2PO_4^- 离子的加入, 主体化合物**1**的咪唑2位的CH信号消失, 酰胺NH的化学位移向低场显著移动, 说明化合物**1**主要是通过咪唑2位CH和酰胺NH对阴离子进行识别的. 同时, 与酰胺连接的亚甲基CH的化学位移也逐渐向低场发生了移动, 说明亚甲基的CH也参与了和阴离子的络合.

综上, 本文设计并合成了以咪唑和酰胺为识别位点, 以具有良好荧光效应的葱单元为信号传感单元的化合物**1**. 利用荧光光谱、紫外-可见光谱和 ^1H NMR滴定研究了其对阴离子的识别. 结果显示, 在乙腈溶液中, 化合物**1**只有在 H_2PO_4^- 离子的存在下发生显著的荧光猝灭现象, 并且产生一个新的荧光发射峰, 对 H_2PO_4^- 离子具有较强的选择性. 同时, ^1H NMR滴定结果显示, 化合物**1**通过咪唑2位CH和酰胺对阴离子进行识别. 结果表明, 该化合物可作为 H_2PO_4^- 离子的荧光传感器.

参 考 文 献

- [1] Gale P. A. . Coord. Chem. Rev. [J], 2000, **199**: 181—233
- [2] Beer P. D. , Gale P. A. . Angew. Chem. Int. Ed. Engl. [J], 2001, **40**: 486—516
- [3] Sessler J. L. , Davis J. M. . Acc. Chem. Res. [J], 2001, **34**: 989—997
- [4] Gale P. A. . Acc. Chem. Res. [J], 2006, **39**: 465—475
- [5] Watanabe S. , Onogawa O. , Komatsu Y. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**: 229—230
- [6] Chen Z. , Wang X. , Chen J. , *et al.* . New J. Chem. [J], 2007, **31**: 357—362
- [7] Lee G. W. , Singh N. , Jang D. O. . Tetrahedron Lett. [J], 2008, **49**: 1952—1956
- [8] Kim S. K. , Moon B. S. , Park J. H. , *et al.* . Tetrahedron Lett. [J], 2005, **46**: 6617—6620
- [9] Niu H. T. , Yin Z. , Su D. , *et al.* . Dalton Trans. [J], 2008: 3694—3700
- [10] Niu H. T. , Yin Z. , Su D. , *et al.* . Tetrahedron. [J], 2008, **64**: 6300—6306
- [11] Beer P. D. , Berry N. G. , Cowley A. R. , *et al.* . Chem. Commun. [J], 2003: 2408—2409
- [12] Connors K. A. . Binding Constants: the Measurement of Molecular Complex Stability[M], New York: Wiley, 1987: 141—167
- [13] YANG Wen-Zhi(杨文智), YIN Zhen-Ming(尹振明), HE Jia-Qi(何家骥), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(12): 2269—2272
- [14] WU Fang-Ying(吴芳英), ZHANG Xuan(张焯), JIANG Yun-Bao(江云宝). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(11): 1990—1992
- [15] Xu Z. , Kim S. , Lee K. H. , *et al.* . Tetrahedron Lett. [J], 2007, **48**: 3797—3800

Imidazolium-based Fluorescent Chemosensor for Highly Selective Recognition of Dihydrogen Phosphate

SU Dong-Dong, NIU Hao-Tao, WANG Ying, HE Jia-Qi*, CHENG Jin-Pei
(State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, College of Chemistry,
Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract Due to the fundamental roles that anions play in a wide range of chemical and biological processes, numerous efforts have been devoted to the design of receptors capable of selectively binding and sensing anions. The development of selective receptors for phosphate anions is of particular interest because they play vital roles in a wide range of life processes, such as energy storage, signal transduction and gene construction. Herein, a new fluorescent chemosensor bearing two imidazolium groups as well as two anthracene groups were designed and synthesized. The anion recognition properties of the compound **1** were studied by the UV-Vis and fluorescent spectra in CH₃CN. The results show that this chemosensor display a highly selective fluorescence quenching effect and a unique excimer peak only with H₂PO₄⁻. The fluorescence quenching effect can be ascribed to a photo-induced electron transfer(PET), which can be used to discriminate H₂PO₄⁻ from the other anions tested. ¹H NMR analysis revealed that both the imidazolium 2-CH and the amide NH were involved in the hydrogen bonding interactions with the anions.

Keywords Imidazolium; Fluorescent Chemosensor; Anion recognition

(Ed. : H, J, Z)