

键合香豆素席夫碱基的杯[4]芳烃的合成及其对金属离子的荧光识别作用

王鹤文^a 冯亚青^{b*} 孟舒献^b

(^a黄冈师范学院化工学院 黄冈 438000; ^b天津大学化工学院 天津 300072)

摘 要 通过5,17-二氨基杯[4]芳烃衍生物与7-羟基-8-甲酰基-4-甲基香豆素缩合,得到了一种以亚胺基团为离子载体、香豆素为荧光基团的新型杯芳烃荧光识别试剂。采用IR、¹H NMR、¹³C NMR和MS测试技术表征了合成化合物的结构。通过紫外光谱和荧光光谱,研究了其对过渡金属和重金属离子的识别性能。结果表明,该化合物对Fe³⁺和Cr³⁺离子具有选择识别能力,与Fe³⁺和Cr³⁺配合的化学计量比为1:1,配合生成常数分别为4.1 × 10⁵和1.07 × 10⁵ L/mol。

关键词 氨基杯芳烃,香豆素席夫碱荧光剂,合成,荧光识别

中图分类号:O625.6

文献标识码:A

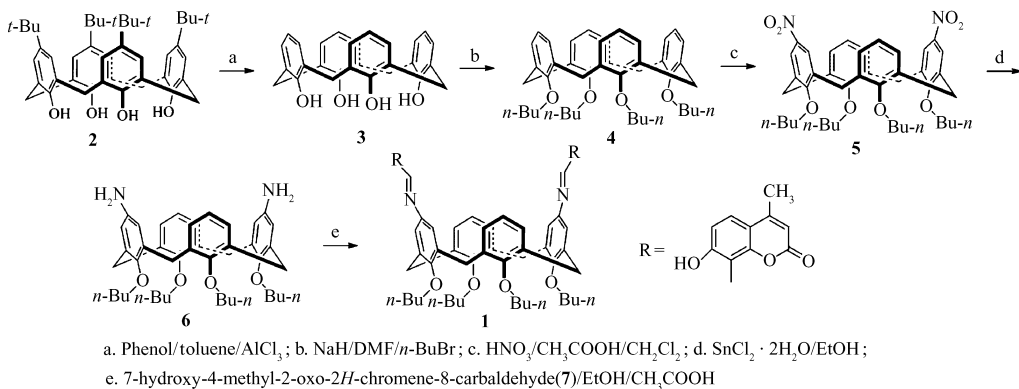
文章编号:1000-0518(2013)03-0300-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20190

基于金属离子的荧光识别试剂的金属荧光分析法具有灵敏度高、选择性好和反应时间短等优点,优良选择性的荧光识别试剂的设计和合成是个重要课题^[1]。目前,报道较多的是对碱金属和碱土金属离子的荧光识别试剂,而对过渡金属离子和重金属离子的荧光识别试剂的研究则相对较少,尤其是对三价过渡金属离子的识别研究则更少^[2]。然而,三价过渡金属离子在环境和生物体系中起着非常重要的作用。例如,Cr(Ⅲ)是人体营养必须的元素,它对糖、脂肪、蛋白质和核苷酸的新陈代谢具有重要的影响。Cr(Ⅲ)的缺乏会导致葡萄糖和脂肪代谢的紊乱。此外,Cr(Ⅲ)也是铬对环境污染的存在形式之一。Fe(Ⅲ)是细胞体系中含量丰富的过渡金属离子,对众多酶和蛋白质的生理功能有重要作用。因此,设计合成三价过渡金属离子的荧光识别试剂很有必要。

金属离子荧光识别试剂一般由识别基团和荧光基团两部分组成。由于香豆素类荧光基团具有荧光量子产率高、Stokes位移大、光物理和光化学性质可调、光稳定性好等优点,是荧光识别分子设计中优选的荧光基团^[3]。

杯芳烃是继冠醚和环糊精后的第三代环腔结构超分子主体化合物。将荧光基团引入杯芳烃的上、下缘得到荧光识别试剂是目前超分子化学研究的一个热门课题^[4]。将香豆素荧光基团引入杯芳烃的下



Scheme 1 Synthesis of compound 1

2012-05-10 收稿,2012-06-05 修回

国家自然科学基金(21076147)、天津市自然科学基金(10JCZDJC23700)、黄冈师范学院博士基金(09CD155)资助项目

通讯联系人:冯亚青,教授; Tel/Fax:022-27401824; E-mail:yqfeng@tju.edu.cn; 研究方向:杯芳烃、卟啉的化学修饰及应用研究

缘的荧光识别试剂具有很好的离子和分子识别性能^[5],但是将香豆素荧光基团引入杯芳烃上缘的荧光识别试剂合成的报道却很少^[6]。本文以亚胺基为识别基团,香豆素为荧光基团,设计合成了新型香豆素席夫碱基杯芳烃荧光识别剂,研究了其荧光光谱随 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 离子的变化,证实了其在溶液中对 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的选择识别性能。合成路线如 Scheme 1 所示。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Varian INOVA-500MHz 型核磁共振仪(美国 VARIAN 公司);LCQ 型质谱仪(美国 Finnigan 公司);FTS 3000 型红外光谱仪(美国 BIO-RAD 公司),KBr 压片;Lambda 900 型 UV/Vis/NIR 光谱仪(美国 PerkinElmer 公司);LS55 型荧光光谱仪(美国 PerkinElmer 公司);X4 型数字显微熔点测定仪(上海光学仪器厂),温度计未校正。合成所用的试剂均为分析纯。光谱检测用的溶剂为色谱纯。

1.2 化合物 1 的合成

在化合物 1 的合成中,其前体化合物 2、3、4、5、6 和 7 分别按文献[7-12]方法合成。 N_2 气保护下,在 100 mL 三口烧瓶中加入 0.678 g(1.0 mmol)5,17-二氨基杯[4]芳烃衍生物(6)、1.03 g(5 mmol)7-羟基-8-甲酰基-4-甲基香豆素(7)、50 mL 乙醇和 0.5 mL 冰乙酸,加热回流反应至化合物 6 消失(硅胶板 TLC 检测, $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=4:1$ 展开)。冷却至室温,旋蒸除溶剂,得黄色固体。用二氯甲烷/甲醇(体积比 1:10)重结晶,得黄色晶体 1 0.63 g,收率 60%,熔点 $218 \sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ (分解)。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : 8.63(s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.23(d, 2H, $J=9\text{ Hz}$, cumarin-H), 6.91(d, 4H, $J=7.5\text{ Hz}$, calixarene-Ar—H), 6.78(t, 2H, $J=7.5\text{ Hz}$, calixarene-Ar—H), 6.56(s, 4H, calixarene-Ar—H), 6.52(d, 2H, $J=9\text{ Hz}$, cumarin-H), 6.03(s, 2H, cumarin-H), 4.49(d, 4H, $J=13.5\text{ Hz}$, ArCH_2Ar), 4.00(t, 4H, $J=7.5\text{ Hz}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.87(t, 4H, $J=7\text{ Hz}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.24(d, 4H, $J=13.5\text{ Hz}$, ArCH_2Ar), 2.26(s, 6H, cumarin- CH_3), 1.98~1.88(m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.57~1.50(m, 4H, CH_2CH_3), 1.47~1.39(m, 4H, CH_2CH_3), 1.04~1.01(m, 12H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ : 167.84, 160.12, 156.99, 156.51, 155.08, 154.43, 152.67, 140.60, 136.33, 135.41, 129.16, 128.48, 122.88, 120.96, 115.35, 110.63, 110.17, 106.71, 75.42, 75.19, 32.62, 32.41, 31.25, 29.89, 19.70, 19.60, 14.36, 14.31; IR(KBr), σ/cm^{-1} : 3435, 1736, 1620; MS(m/z): 1051.3($\text{M}+\text{H}^+$)($\text{C}_{66}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_{10}$ 计算值 1050)。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

产物的红外光谱中出现 1736 cm^{-1} 内酯基团的伸缩振动吸收谱带, 1620 cm^{-1} 甲亚胺基团的伸缩振动谱带, 3435 cm^{-1} 香豆素基团上羟基的伸缩振动谱带。在 $^1\text{H NMR}$ 中,杯芳烃桥联亚甲基 H 原子在 $\delta 4.49$ 和 $\delta 3.24$ 出现 1 对双峰,表明杯芳烃为锥式构型。 $^{13}\text{C NMR}$ 桥联亚甲基 C 原子在 $\delta 31.25$ 信号出现,也证明化合物为锥式构型^[13]。甲亚胺基上 H 在 $\delta 8.63$ 的单峰表明, $\text{C}=\text{N}-$ 的联接基团双键采取 *E*-构型^[14]。

2.2 对金属离子的识别性能

通过 UV-Vis 光谱考察了化合物 1 对 14 种金属离子(Ni^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+}) 的识别性能,结果如图 1 所示。化合物 1 的二氯甲烷/甲醇溶液的最大紫外吸收峰在 340 nm 处,当 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 离子加入后,主体化合物的最大紫外吸收峰出现在 321 nm 处,蓝移了 19 nm。这是因为亚胺 N 原子与 Fe^{3+} 或 Cr^{3+} 离子配位,减弱了体系的共轭程度。而加入其它金属离子,化合物 1 的紫外吸收曲线基本不变。表明化合物 1 对 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 离子具有选择识别作用。

当向化合物 **1** 的二氯甲烷/甲醇溶液中加入 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 离子后,化合物 **1** 的荧光强度的变化如图 2 所示。加入 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 离子后,化合物 **1** 在 400 nm 处的荧光发射峰中,400 nm 处的荧光强度分别升高 10 倍和 12 倍,而 532 nm 处的荧光强度则降低,并在 786 nm 处出现新的荧光峰。加入 Fe^{3+} 或 Cr^{3+} 离子后,400 nm 处荧光发射增强是由于亚胺基中 N 原子的孤对电子与 Fe^{3+} 或 Cr^{3+} 离子配位,阻碍了分子内光诱导电子转移,恢复了香豆素的固有荧光发射;532 nm 处的荧光强度降低则是因为香豆素基团上羟基 O 原子参与配位,破坏了 O 与香豆素之间的共轭双键体系,阻碍了 $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ 的跃迁^[15];786 nm 处新荧光峰则可能是由于香豆素基团的 HO—上的 O 原子、亚胺基上的 N 原子与 Fe^{3+} 或 Cr^{3+} 离子形成了分子内的环状配合物产生的^[16],表明化合物 **1** 是 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 离子的荧光识别剂。

如图 3 所示,当向化合物 **1** 的二氯甲烷/甲醇溶液中加入 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 和 La^{3+} 后,化合物 **1** 在 400 nm 处的荧光强度基本保持不变,而加入 Hg^{2+} 和 Zn^{2+} 后,化合物 **1** 在 400 nm 处的荧光强度略有增加,分别升高 1.6 倍和 1.2 倍。表明化合物 **1** 对 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 离子具有荧光选择识别能力。

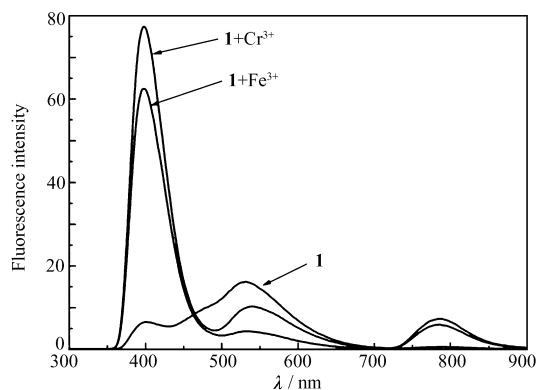


图 2 化合物 **1** 及加入 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 离子后的荧光发射谱图

Fig. 2 Fluorescence emission spectra of compound **1** upon addition of Fe^{3+} and Cr^{3+} (10 $\mu\text{mol/L}$) in CH_2Cl_2 and CH_3OH ($V:V=1:1$) ($\lambda_{\text{ex}}=340\text{ nm}$)

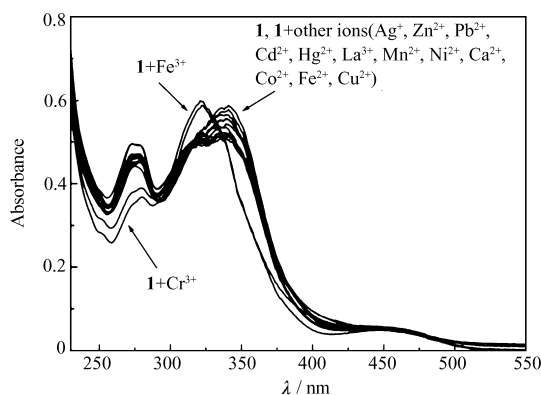


图 1 化合物 **1** 及加入金属离子后的紫外谱图

Fig. 1 UV-Vis spectra of compound **1** (10 $\mu\text{mol/L}$) upon addition of various ions (10 $\mu\text{mol/L}$) in CH_2Cl_2 and CH_3OH ($V:V=1:1$)

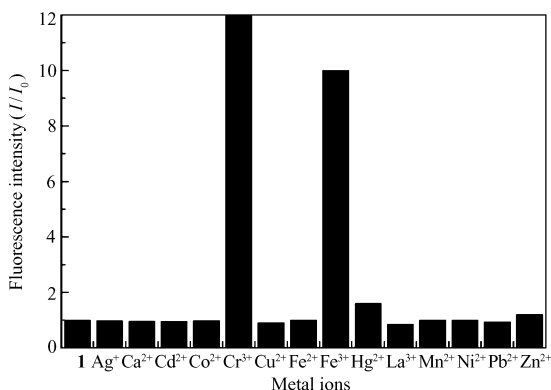


图 3 化合物 **1** 及加入金属离子后在 400 nm 处的荧光强度

Fig. 3 Fluorescence intensity at 400 nm of compound **1** (10 $\mu\text{mol/L}$) upon addition of various ions (10 $\mu\text{mol/L}$) in CH_2Cl_2 and CH_3OH ($V:V=1:1$) ($\lambda_{\text{ex}}=340\text{ nm}$)

其它金属离子对化合物 **1** 在识别 Fe^{3+} 或 Cr^{3+} 离子过程中的影响结果如图 4 所示。当在 **1**- Fe^{3+} 或 **1**- Cr^{3+} 溶液中加入 100 倍化学计量的其它金属离子时,并没有引起 **1**- Fe^{3+} 或 **1**- Cr^{3+} 体系荧光强度的明显增强或减少。表明其它金属离子的存在对化合物 **1** 选择识别 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 离子基本不会产生影响,化合物 **1** 可以作为一种 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 离子的选择性荧光识别试剂。

2.3 与 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 生成配合物的组成和生成常数

化合物 **1** 与 Fe^{3+} 或 Cr^{3+} 离子形成配合物的化学计量比由 Job 滴定法测得。图 5 为化合物 **1** 在溶液中 400 nm 荧光发射强度增强值随 Fe^{3+} 离子的摩尔分数的变化曲线。其最大值所对应的摩尔分数为 0.5,说明形成配合物的化学计量比为 1:1。化合物 **1** 与 Cr^{3+} 离子也具有同样 Job 曲线,同样生成 1:1 配合物。

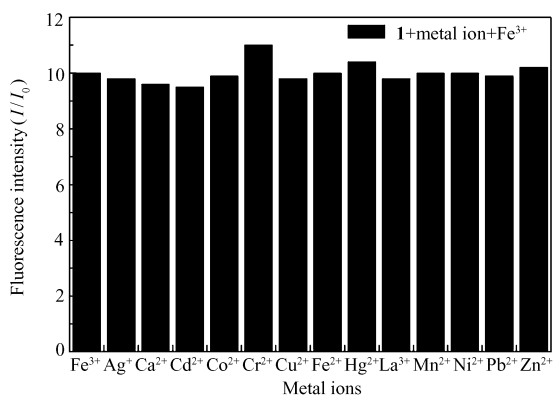
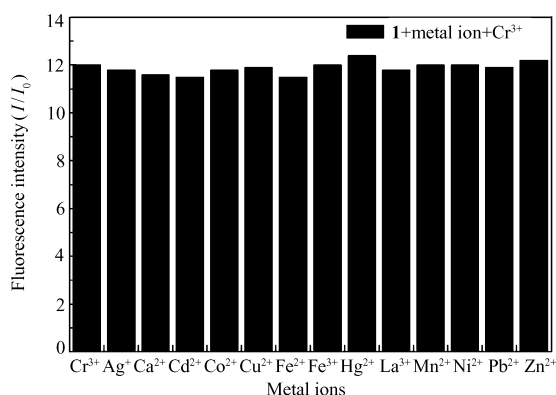


图4 在化合物 **1** 中加入 Cr^{3+} 或 Fe^{3+} 及其它金属离子后在 400 nm 处的荧光强度

Fig. 4 Fluorescence intensity at 400 nm of compound **1** (10 $\mu\text{mol/L}$) upon the addition of Cr^{3+} or Fe^{3+} (10 $\mu\text{mol/L}$) in the presence of 100 equiv. background metal ions in CH_2Cl_2 and CH_3OH ($V:V = 1:1$) ($\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$)

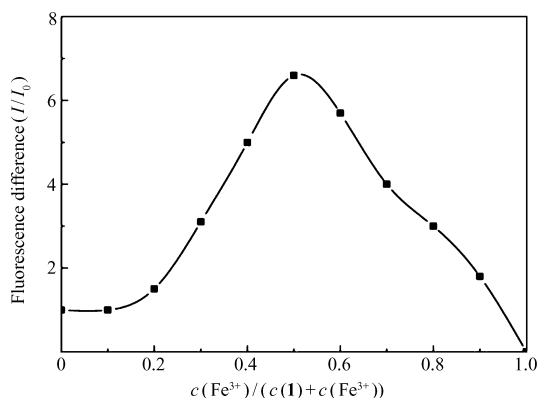


图5 化合物 **1** 与 Fe^{3+} 络合比的测定

Fig. 5 Job's plot for compound **1** and Fe^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$)

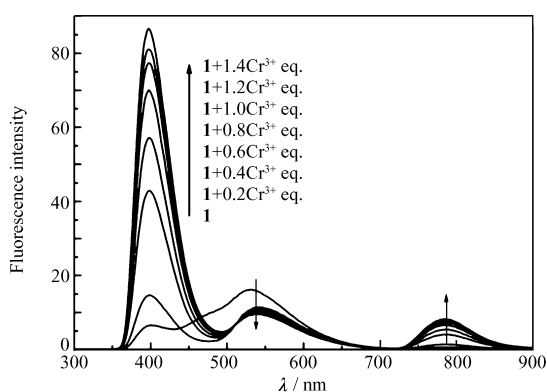


图6 化合物 **1** 的荧光滴定曲线

Fig. 6 Fluorescence emission spectra of compound **1** (10 $\mu\text{mol/L}$) during titration of Cr^{3+} ion in CH_2Cl_2 and CH_3OH ($V:V = 1:1$) ($\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$)

为测定化合物 **1** 与 Fe^{3+} 或 Cr^{3+} 离子在 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 混合溶剂中形成配合物的生成常数,测定了 Cr^{3+} 离子的荧光滴定曲线如图 6 所示。随着 Cr^{3+} 离子浓度增大,体系在 400 nm 处的荧光强度逐渐增大,在 532 nm 处荧光强度降低,在 786 nm 处新荧光峰强度逐渐增大。按 Benesi-Hildebrand 方程, $([H][G])/\Delta F = 1/(K_s\alpha) + [G]/\alpha$ (式中, $[H]$ 为主体浓度, $[G]$ 为客体浓度, ΔF 为荧光强度差值, α 为主体在配位过程中构象变化的敏感因子, K_s 为配合生成常数)。以 400 nm 处的荧光强度变化对金属离子浓度进行线性拟合,得到化合物 **1** 与 Cr^{3+} 离子的配合生成常数为 $1.07 \times 10^5 \text{ L/mol}$ 。按同样方法得到化合物 **1** 与 Fe^{3+} 离子的配合生成常数为 $4.1 \times 10^5 \text{ L/mol}$ 。

3 结 论

通过将香豆素基团的醛基与杯芳烃上的氨基生成席夫碱,键合到杯芳烃的上缘,合成了新型的杯[4]芳烃香豆素衍生物荧光识别剂。在 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 混合溶剂中,它与 Fe^{3+} 或 Cr^{3+} 离子配合后,其最大荧光强度或最大紫外吸收波长分别明显增强或转移,显示对 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 离子具有良好的识别性能,与 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 形成配合物的化学计量比为 1:1,配合生成常数分别为 4.1×10^5 和 $1.07 \times 10^5 \text{ L/mol}$ 。

参 考 文 献

- [1] Bernard V, Isabelle L. Design Principles of Fluorescent Molecular Sensors for Cation Recognition[J]. *Coord Chem Rev*, 2000, **205**(1): 3-40.
- [2] Andrea B B, Ana M C, Salvador G, et al. A New Selective Fluorogenic Probe for Trivalent Cations[J]. *Chem Commun*,

2012, **48**(24):3000-3002.

- [3] MA Wenhui, PENG Xiaojun, XU Qun, *et al.* Coumarin Based Fluorescent Sensors[J]. *Prog Chem*, 2007, **19**(9):1258-1266 (in Chinese).
马文辉, 彭孝军, 徐群, 等. 香豆素类荧光传感器[J]. 化学进展, 2007, **19**(9):1258-1266.
- [4] Kim J S, Quang D T. Calixarene-derived Fluorescent Probes[J]. *Chem Rev*, 2007, **107**:3780-3799.
- [5] Lee S H, Kim H J, Lee Y O, *et al.* Fluoride Sensing with a PCT-Based Calix[4]arene[J]. *Tetrahedron Lett*, 2006, **47**(26):4373-4376.
- [6] Wang H W, Feng Y Q, Xue J Q, *et al.* Synthesis and Properties of Novel Calix[4]arene Derivatives Bearing Fluorogenic Coumarin Units[J]. *Chinese Chem Lett*, 2008, **19**:901-903.
- [7] Gutsche C D, Iqbal M. *p*-tert-Butylcalix[4]arene[J]. *Org Synth*, 1990, **68**:234-236.
- [8] Gutsche C D, Lin L G. Calixarenes 12: The Synthesis of Functionalized Calixarenes[J]. *Tetrahedron*, 1986, **41**:1633-1640.
- [9] Markowitz M A, Janout V, Castner D G, *et al.* Perforated Monolayers: Design and Synthesis of Porous and Cohesive Monolayers from Mercurated Calix[n]arenes[J]. *J Am Chem Soc*, 1989, **111**:8192-8200.
- [10] Timmerman P, Boerrigter H, Verboom W, *et al.* Synthesis of Potential Receptor Molecules by Combination of Upper-rim-functionalized Calix[4]arenes and Partly Bridged Resorcinarenes[J]. *Recl Trav Chim Pays-Bas*, 1995, **114**:103-111.
- [11] Wageningen A M A, Snip E, Verboom W, *et al.* Synthesis and Application of Iso(thio)cyanate-functionalized Calix[4]arenes[J]. *Liebigs Ann/Recueil*, 1997:2235-2245.
- [12] Bender R D, Kame D, Frazier J D, *et al.* Synthesis and Derivatization of 8-Acetylpsoralens: Acetyl Migrations During Claisen Rearrangement[J]. *J Org Chem*, 1983, **48**:2709-2719.
- [13] Jaime C, de Mendoza J, Prados P, *et al.* ¹³C NMR Chemical Shifts: A Single Rule to Determine the Conformation of Calix[4]arenes[J]. *J Org Chem*, 1991, **56**:3372-3376.
- [14] Struck O, Christoffels L A J, Lugtenberg R J W. Head-to-head Linked Double Calix[4]arenes: Convenient Synthesis and Complexation Properties[J]. *J Org Chem*, 1997, **62**:2487-2493.
- [15] Bernard V. Molecular Fluorescence: Principles and Applications[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2001:56-57.
- [16] XU Jingou, WANG Zunben. Fluorimetric Method[M]. Beijing: Science Press, 2006:40 (in Chinese).
徐金钩, 王尊本. 荧光分析法[M]. 北京: 科学出版社, 2006:40.

Synthesis of Calix[4]arene Bonded with Coumarin-imino Units and Its Fluorescent Recognition of Metal Ions

WANG Hewen^a, FENG Yaqing^{b*}, MENG Shuxian^b

(^aCollege of Chemical Engineering, Huanggang Normal University, Huanggang 438000, China;

^bSchool of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract A novel fluorescent calix[4]arene derivative (**1**) bonded with coumarin units as fluorophores and imino groups as ionophores was synthesized by condensation of 5,17-diaminocalix[4]arene with 7-hydroxy-4-methyl-2-oxo-2*H*-chromene-8-carbaldehyde. The structure of compound **1** was fully characterized by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and MS. The recognition properties of compound **1** toward transition and heavy metal ions were studied by UV-Vis and fluorescent spectroscopies. The results show that compound **1** can selectively recognize Fe³⁺ and Cr³⁺ ions. The complexation ratio of compound **1** with Fe³⁺ or Cr³⁺ is 1:1. The association constants of compound **1** with Fe³⁺ and Cr³⁺ were 4.1 × 10⁵ and 1.07 × 10⁵ L/mol, respectively.

Keywords aminocalixarene, coumarin-imino fluorescent reagent, synthesis, fluorescent recognition