

* 研究简讯 *

含二萘脲基的主体化合物对直链二酸
盐阴离子的识别*

梅明华 吴世康**

中国科学院感光化学研究所,北京 100101

摘要 合成了含二萘脲基的具有预组织结构的主体化合物(简称化合物1),并研究了其与二羧酸盐阴离子相互作用时的吸收和荧光光谱,结果表明二羧酸盐的加入猝灭了化合物1的荧光并且形成一个新的长波发射峰,这些现象是由化合物1与二羧酸盐形成的络合物所引起的.由于化合物1对庚二酸盐具有最佳匹配的构象,因此按荧光光谱和核磁数据得到的庚二酸盐与化合物1的结合常数最大.

关键词 荧光光谱 阴离子识别 脲 直链脂肪二酸盐

氢键等分子间的弱相互作用近年来在分子识别中得到了广泛的关注和应用,其中酰胺^[1],脲^[1],硫脲^[3],胍^[4,5]等作为识别基团就是通过氢键的作用来实现对某些阴离子的检测.这些基团通过主体化合物空间结构的预组织,可以选择性识别各种独特的阴离子.通常,可以用核磁共振氢谱(¹H NMR)来表征这些主体化合物与阴离子间的相互作用,并确定它们的络合常数的大小,但由于氢键质子存在着化学位移峰型变宽等缺点,有时难以精确确定络合常数的大小.近年来发展起来的荧光方法,可以更方便地表征主体分子与阴离子之间的相互作用.本工作合成了含二萘脲基的具有预组织结构的主体化合物(简称化合物1),通过荧光手段研究了它对直链脂肪二酸盐阴离子的识别作用.

1 实验

(1) 仪器与试剂 ¹H NMR 谱用 Varian GEMAN FX-300 型核磁共振仪记录.元素分析用 Hezaeus CHN-快速元素分析仪测定.荧光和吸收光谱分别在 Hitachi F-4500 荧光光谱仪和 Hitachi U-2001 吸收光谱仪上测得.化合物1(10⁻⁵ mol·L⁻¹,结构如图1)与不同二羧酸四丁基铵盐的荧光滴定在二甲基亚砷(DMSO)溶液中进行,激发波长为320 nm,激发及发射狭缝均为2.5 nm.1-萘异氰酸酯(Aldrich),1,4-二(3-氨基丙基)哌嗪(Aldrich),及所用其他试剂均为分析纯.

(2) 化合物1的合成 室温下,将5 mL含0.5 g(2.96 mmol)1-萘异氰酸酯的干燥二氯甲烷溶液滴加入0.296 g(1.48 mmol)1,4-二(3-氨基丙基)哌嗪的二氯甲烷溶液中,搅拌过夜,

2000-08-21 收稿,2000-12-04 收修改稿

* 国家自然科学基金重点项目资助(批准号:29733100)和科技部“九七三”项目(G20000781)

** 联系人, E-mail:skwu@ipc.ac.cn

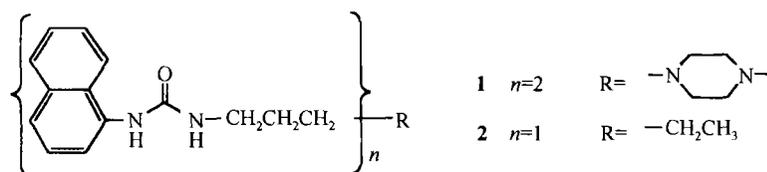


图1 化合物的结构

过滤,用二氯甲烷反复洗涤,干燥,得 0.736 g 产物(产率 92%). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 300 MHz), δ 1.60 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.31 (t, 8H, CH_2N), 2.42 (t, 4H, CH_2N), 3.15 (t, 4H, CH_2NHCO), 6.57 (s, 2H, NHCO), 7.37~8.08 (m, 14H), 8.49 (s, 2H, CONHAr). $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_2$ 元素分析,计算值(%)C 71.34,H 7.11,N 15.60;实测值(%):C 70.11,H 7.26, N 15.60.

2 结果与讨论

2.1 光谱分析

化合物 1 DMSO 溶液的荧光光谱仅在 380 nm 处有一较强的发射峰. 在 $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-5}$ mol/L 的浓度范围内,该峰的荧光强度与浓度呈很好的线性正比关系,虽然两个萘基所连支链具有一定的柔顺性,但在所研究的浓度范围内,未发现有激基缔合物的形成,这显然与哌嗪环的支架结构使得两个萘基相距较远有关. 与单萘基的 N-戊基-N-萘基脲和质子化的化合物 1 的盐酸盐相比,在相同的基团浓度下前者的荧光强度较后两者减少许多(图 2),这是由于化合物 1 中叔胺氮原子作为电子给体可通过光诱导电子转移(PET)而猝灭萘基脲单体的荧光发射所致.

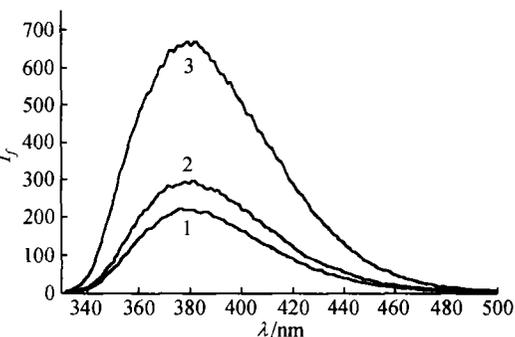


图2 PET效应对荧光的影响

当溶液中逐渐加入庚二酸盐阴离子后,化合物 1 在 380 nm 处的荧光强度逐渐减弱,同时在 500 nm 处出现一个新峰,并且其强度随二酸盐浓度的增大而不断增强(图 3). 实验表明,二羧酸盐不能猝灭萘的荧光,因此可以认为,化合物 1 在 380 nm 处的荧光猝灭是由化合物 1 的脲基与二羧酸盐相结合所引起的.

吸收光谱表明,当加入二羧酸盐阴离子后,化合物 1 的吸光度逐渐减弱,但在 340 nm 处有增强的趋势,并在 317 nm 有一个等吸收点(图 4),这说明在基态下,阴离子与化合物 1 形成了一个新的络合物.

参比化合物单萘基的 N-戊基-N'-萘基脲在羧酸盐阴离子存在下其荧光光谱也同样地出现 500 nm 长波发射,虽然它们的荧光强度比化合物 1 的变化要小. 这排除了在阴离子作用下化合物 1 两个萘基形成激基缔合物的可能性. 因此,500 nm 的发射峰应归属于所形成的新络合物.

其他不同链长的直链二羧酸盐阴离子对化合物 1 同样具有猝灭作用,并形成新的络合物,但它们的猝灭程度各不相同. 根据 380 nm 处荧光强度变化,可按 Benesi-Hildebrand 公式^[6]得出各种二羧酸盐与化合物 1 形成了 1:1 络合物时的络合常数,其结果如表 1.

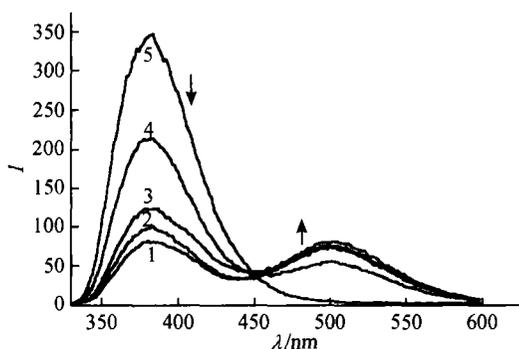


图 3 庚二酸盐浓度对化合物 1 的发射光谱的影响
化合物 1 DMSO 溶液的浓度为 10^{-5} mol/L, 庚二酸盐浓度 1) 0; 2) 0.25; 3) 0.75; 4) 1; 5) 1.5 mmol/L. 激发波长 320 nm

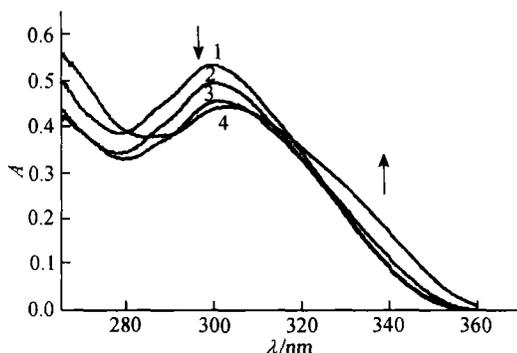


图 4 化合物 1 在庚二酸盐存在下的吸收光谱
[1] = 5×10^{-5} mol/L, 庚二酸盐浓度 1) 0; 2) 4×10^{-5} ; 3) 1×10^{-4} ; 4) 2×10^{-4} mol/L

表 1 化合物 1 与二羧酸盐阴离子的结合常数 (K_b)

	丙二酸盐	戊二酸盐	己二酸盐	庚二酸盐	辛二酸盐
$K_b / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	940	1270	1940	4337	2106

从表 1 中可以看出,随着脂肪酸盐链长的增加,其络合常数亦相应增大,链长超过 7 个碳原子后,络合常数又减少,庚二酸盐具有最大络合常数,这表明化合物 1 中两个脲基间的距离刚好和庚二酸盐的链长相适应,因此相互间的氢键结合作用最强。

2.2 $^1\text{H NMR}$

核磁数据进一步证明化合物 1 与二羧酸盐阴离子的相互作用(表 2)。将等量的二羧酸盐加入化合物 1 的 $\text{DMSO}-d_6$ 溶液中,化合物 1 脲的两个质子的化学位移均不同程度地向低场移动,表明它们相互间都形成了氢键,当其中加入庚二酸盐阴离子时,化合物 1 脲基的二个质子化学位移变化最大,分别从 6.57 变至 8.04,和 8.49 至 9.81,位移近 1.5,氢键作用最强,这与荧光光谱的数据是一致的。另外萘环上 8 位质子也向低场移动,说明 8 位质子也参与了氢键的形成,其可能的结合方式如图 5 所示。

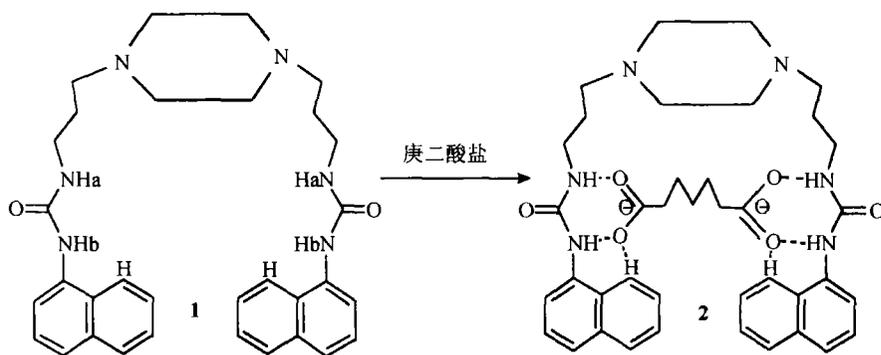


图 5 羧酸盐与化合物 1 可能的结合方式

表2 二羧酸盐阴离子存在下(1:1)化合物1的化学位移

	化合物 1	丙二酸盐	戊二酸盐	己二酸盐	庚二酸盐	辛二酸盐
Ha	6.57	7.02	7.74	7.72	8.04	7.84
Hb	8.49	8.89	9.52	9.51	9.81	9.6
Hc ₈	8.06	8.14	8.27	8.29	8.34	8.29

参 考 文 献

- 1 Valiyaveetil S, et al. Synthesis and complexation studies of neutral anion receptors. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1993, 32: 900
- 2 Raposo C, et al. Tri(2-aminoethyl)amine: a suitable spacer for phosphate and sulfate receptors. *Chem Lett*, 1995: 759
- 3 Buhlmann P, et al. Strong hydrogen bond-mediated complexation of H_2PO_4^- by neutral Bisthiourea hosts. *Tetrahedron*, 1997, 53: 1647
- 4 Dietrich B, et al. Anion receptor molecules: Synthesis and some binding properties of macrocyclic guanidinium salts. *J Chem Soc Chem Commun*. 1978: 934
- 5 陆国元, 等. 有机阴离子的人工接受体的合成. *高等学校化学学报*, 1996, 7: 396
- 6 Suzanne F, et al. Ion-responsive fluorescent compounds. 1. Effect of cation Binding on photophysical properties of a benzoxazinone derivative linked to monoaza-15-crown-5. *J Phys Chem*, 1988, 92: 6233