

• 研究简报 •

Inhibit 化学逻辑门: 基于 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的 β -二酮荧光开关的研究

石恩娴^{a,b} 杨 红^b 沈 莉^b 杜玉扣^{*,a} 李富友^{*,b} 黄春辉^b

(^a 苏州大学化学化工学院 苏州 215006)

(^b 复旦大学先进材料研究院 上海 200433)

摘要 合成了 1,3-二苯基-4-苯乙酰-5-吡唑酮(HDPP-PA)与 Al^{3+} , Fe^{3+} 形成的配合物, 通过元素分析、质谱、红外光谱、紫外-可见吸收、荧光光谱等测试方法, 对其组成和结构进行了表征, 发现 Fe^{3+} 能有效地减弱 Al 配合物的荧光, 为此将 HDPP-PA 与 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 组成一个具有 INHIBIT 操作功能的化学逻辑门。

关键词 β -二酮; 配合物; 荧光开关; INHIBIT 逻辑门

Inhibit Logic Gate: Based on the Fluorescence Switch of β -Diketone Complexes with Al^{3+} and Fe^{3+}

SHI, En-Xian^{a,b} YANG, Hong^b SHEN, Li^b DU, Yu-Kou^{*,a}

LI, Fu-You^{*,b} HUANG, Chun-Hui^b

(^a Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

(^b Institute of Advanced Material, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract 5-Hydroxy-1,3-diphenyl-4-phenylacetylpyrazole (HDPP-PA) and its complexes of Al^{3+} , Fe^{3+} were prepared in this paper. Their compositions and structures were characterized by elemental analysis, IR, UV-vis and fluorescence spectra. The fluorescence of $\text{Al}(\text{DPP-PA})_3$ was quenched by the addition of Fe^{3+} , and the INHIBIT logic gate was fabricated.

Keywords β -diketone; metal complex; fluorescence switch; INHIBIT logic gate

设计和合成能将化学信号、电信号和(或)光信号转化为可检测的输出信号的有机分子逻辑系统是近期材料科学研究的一个重要领域。目前, 具有三个基本逻辑操作功能(YES, AND 和 OR)的化学逻辑门已有报道, 而具有组合逻辑操作功能(NOR, NAND, INHIBIT, XNOR)的有机分子体系逐渐引起人们的重视^[1~3]。另一方面, β -二酮类化合物广泛应用于铜系、铜系元素及多种有色金属的分离、分析, 如 β -二酮类铜系元素配合物可用作激光工作物质、催化剂、核磁共振位移试剂、发光材料^[4], 但 β -二酮类化合物和本身不发光的金属离子形成荧光配合物的研究还不多^[5]。本文在过去工作的基础上, 合成了 β -二酮-1,3-二苯基-4-苯乙酰-5-吡唑酮(HDPP-PA,

见图 1)与 Al^{3+} ($3d^0$), Fe^{3+} ($3d^5$)配位形成的两个新型的配合物 $\text{Al}(\text{DPP-PA})_3$ 与 $\text{Fe}(\text{DPP-PA})_3$, 研究了它们的荧光性质, 发现 Fe^{3+} 可以对 Al 配合物的荧光性质进行开与关的操作。

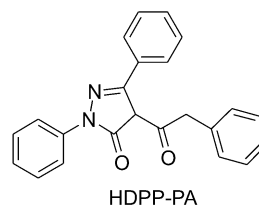


图 1 HDPP-PA 的结构图

Figure 1 The chemical structure of HDPP-PA

* E-mail: duyk@suda.edu.cn

Received September 20, 2004; revised November 24, 2004; accepted January 24, 2005.

863 基金(No. 2002AA302403)和上海市科学技术委员会基金(Nos. 03QB14006, 0216nm040, 03DZ12031)资助项目。

1 实验部分

β -二酮配体(HDPP-PA)按参考文献[6]方法合成并经 ^1H NMR 和元素分析表征. 配合物的制备方法如下: 将配体 HDPP-PA (15 mmol)加热溶于 70 mL 乙醇中, 在电磁搅拌下加入 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (3 mmol)或 FeCl_3 (3 mmol)的水溶液, 回流反应 1 h, 放置冷却后, 抽滤, 固体分别用乙醇和水洗两次, 分别得浅红色固体 $\text{Al}(\text{DPP-PA})_3$ 和红褐色固体 $\text{Fe}(\text{DPP-PA})_3$. MALDI-TOF-MASS for $\text{C}_{69}\text{H}_{51}\text{O}_6\text{N}_6\text{Al}$ ($\text{M}^+ + \text{Ag}$) 1195.1, found 1195.3. Anal. calcd for $\text{C}_{69}\text{H}_{51}\text{O}_6\text{N}_6\text{Al}$: C 75.94, H 4.66, N 7.67; found C 76.23, H 4.73, N 7.73. MALDI-TOF-MASS for $\text{C}_{69}\text{H}_{51}\text{O}_6\text{N}_6\text{Fe}$ ($\text{M}^+ + \text{Ag}$) 1223.9, found 1224.2. Anal. calcd for $\text{C}_{69}\text{H}_{51}\text{O}_6\text{N}_6\text{Fe}$: C 74.25, H 4.61, N 7.53; found C 74.08, H 4.58, N 7.42.

红外光谱在岛津 IR Prestige-21 上经 KBr 压片后测定, 摄波范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; 紫外可见光谱在岛津 UV-3150 上完成; 荧光光谱在 RF-5301 上测定, 激发和发射的狭缝均为 10 nm; 元素分析在 Vario 元素分析仪上完成; MALDI-TOF-MASS 在 Kratos PC Axima CFRplus 上完成.

2 结果与讨论

2.1 配合物的光谱表征

配体 HDPP-PA 的红外光谱在 $3330 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 范围内出现中等强度的宽带, 其指认为分子间 $\text{OH} \cdots \text{O}$ 氢键所产生, 表明 4-酰基吡唑酮存在着酮式和烯醇式两种互变异构体. 当其与金属离子 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 形成配合物后, 配体烯醇式的羟基特征吸收峰消失, 说明分子中的烯醇式失去质子后以氧原子与金属离子配合, 这一点也可以从 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰的变化得到证实. 配体的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰出现在 1636 和 1538 cm^{-1} 处, 而 Al 和 Fe 配合物的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰分别位于 $1618 \sim 1581$ 和 1574 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰分别位于 $1511 \sim 1481$ 和 1474 cm^{-1} , 说明配体中羰基氧参加了配位; 而且分别在远红外区 419 和 414 cm^{-1} 处出现了归属为 $\text{M}-\text{O}$ 键的红外振动峰, 结合配合物的元素分析值, 我们不难发现形成

的配合物组成为 $\text{Al}(\text{DPP-PA})_3$ 与 $\text{Fe}(\text{DPP-PA})_3$. 这得到 MALDI-TOF 质谱的证实, 它们与 Ag^+ 结合后的分子离子峰分别为 1195.3 和 1224.2. 在乙醇溶液中配体 HDPP-PA 的最大吸收峰为 254 nm, 其归属于 β -二羰基的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁峰; 配合物 $\text{Al}(\text{DPP-PA})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{DPP-PA})_3$ 在乙醇溶液(浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中的最大吸收峰与配体 HDPP-PA 的相同, 说明配合物捕光能力主要来自配体, 而且它们的摩尔消光系数比配体的要高, 这也说明配合物中配体的结构由酮式转化为烯醇式. 配体 HDPP-PA 粉末几乎没有荧光, $\text{Al}(\text{DPP-PA})_3$ 粉末具有蓝色荧光, 最大发射波长为 458 nm(激发波长为 270 nm), 荧光寿命为 8.4 ns, 荧光量子效率为 1.9%, 其荧光来自配体的烯醇式的 $\pi^* \rightarrow \pi$ 跃迁发射, Al^{3+} 的存在使配体烯醇式结构的 $\text{C}-\text{C}$ 旋转受阻, 从而提到其荧光效率, 而 $\text{Fe}(\text{DPP-PA})_3$ 则没有荧光性质, 这是因为当配体受到光激发后, 电子跃迁到激发态从而将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 而 Fe^{2+} 又把电子转移给配体的基态, 从而完成了光诱导电子转移过程而使荧光淬灭.

2.2 荧光开关性质表征

相对于固体时的发射峰 458 nm 而言, $\text{Al}(\text{DPP-PA})_3$ 在乙醇溶液中发射峰位移至 470 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$), 这可能是溶剂化的缘故(即溶剂弛豫过程), 而且发现 Fe^{3+} 的存在强烈影响 $\text{Al}(\text{DPP-PA})_3$ 的荧光性质. 图 2 给出了 $\text{Al}(\text{DPP-PA})_3$ 的乙醇溶液($3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)随不同摩尔比的 Fe^{3+} 加入的荧光强度变化情况. 由图 2 可以看出, 随着 Fe^{3+} 的逐渐增加, Al 配合物的荧光(470 nm)逐渐被减弱, 这是因为发生了金属离子的交换, 生成了不具有荧光发射性质的 $\text{Fe}(\text{DPP-PA})_3$. 当加入 Fe^{3+} 的浓度与 Al^{3+} 相同时, 约 75% 本底溶液荧光被减弱.

2.3 化学逻辑门的构建

依据上述体系的荧光开关性质可以构建一个化学逻辑门. 我们以 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 分别为输入信号 1 (Input 1) 和输入信号 2 (Input 2), 以 470 nm 荧光强度(强或弱)为输出信号(Output) (1 或 0), 将金属离子 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 以及配体 HDPP-PA 组成逻辑系统, 图 3 给出了此系统各组分的荧光发射行为. 无任何金属离子时, 输入信号为(0, 0), 系统

表 1 配体及配合物的光谱数据

Table 1 The spectra data of the ligand and complex

化合物	IR/ cm^{-1}			UV-vis		PL
	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{M}-\text{O}}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\varepsilon (\times 10^4)$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$
HDPP-PA	1636	1538	—	254.0	2.96	470
$\text{Al}(\text{DPP-PA})_3$	1618~1581	1511~1481	419	254.0	6.93	470
$\text{Fe}(\text{DPP-PA})_3$	1574	1474	414	254.0	8.04	470

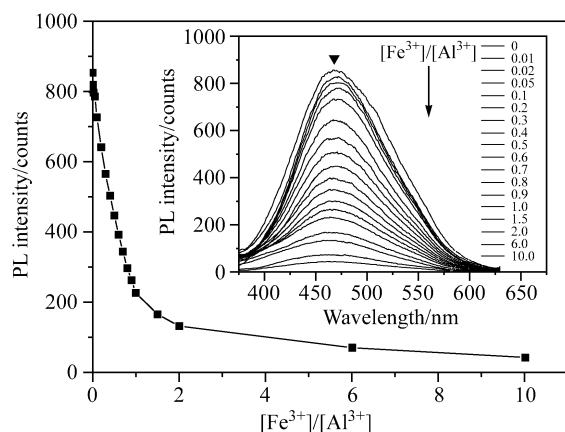


图2 Al(DPP-PA)₃的荧光强度随Fe³⁺加入的变化(插图为其荧光光谱的减弱滴定情况)

Figure 2 The relative fluorescence intensity change of Al(DPP-PA)₃ with the addition of Fe³⁺

Inset is the quenching in the emission of Al(DPP-PA)₃ upon titration with Fe³⁺ in ethanol solution ($\lambda_{\text{ex}}=270$ nm)

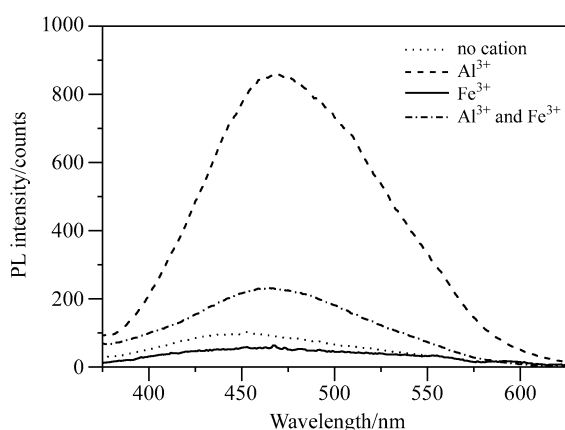
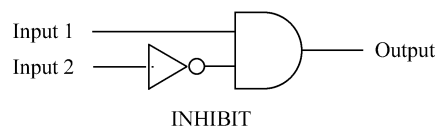


图3 配体HDPP-PA及有Al³⁺和(或)Fe³⁺存在时的荧光发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=270$ nm)

Figure 3 The fluorescence spectra of HDPP-PA with or without the addition of Al³⁺ and (or) Fe³⁺ ($\lambda_{\text{ex}}=270$ nm)

弱荧光, 输出信号为0; 当只有Fe³⁺存在时, 输入信号为(0, 1), 系统有弱荧光, 输出信号为0; 当只有Al³⁺存在时, 输入信号为(1, 0), 系统表现强荧光, 输出信号为1; 当同时存在等当量的Al³⁺和Fe³⁺时, 输入信号为(1, 1),

系统为弱荧光, 输出信号为0; 其真值行为可总结在图4中, 这是一个典型的INHIBIT逻辑系统.



INHIBIT		
Input 1	Input 2	Output
Al ³⁺	Fe ³⁺	PL (470 nm)
0	0	0
0	1	0
1	0	1
1	1	0

图4 INHIBIT的真值表和逻辑电路图

Figure 4 Truth table for INHIBIT gate and logic circuit

3 结论

具有蓝色荧光Al³⁺与 β -二酮-1,3-二苯基-4-苯乙酰-5-吡唑酮配体络合形成配合物Al(DPP-PA)₃, 而Fe³⁺的存在则降低Al(DPP-PA)₃的荧光, 为此我们构建了一个由Al³⁺ (input 1)和Fe³⁺ (input 2)以及配体组成的INHIBIT化学逻辑门.

References

- 1 Feringa, B. L. *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, pp. 339~361.
- 2 de Silva, A. P.; McClenaghan, N. D. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 574.
- 3 Guo, X. F.; Zhang, D. Q.; Zhu, D. B. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 125.
- 4 Huang, C. H. *Coordination Chemistry of Rare Earth*, Science Press, Beijing, **1997** (in Chinese). (黄春辉, 稀土配位化学, 科学出版社, 北京, **1997**.)
- 5 Gao, D. Q.; Huang, Y. Y.; Huang, C. H.; Li, F. Y.; Huang, L. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350*, 206.
- 6 Li, J. Y.; Wang, X. C.; Zhao, Q. H. *Chem. Reag.* **1997**, *19*, 112 (in Chinese). (李建宇, 王锡臣, 赵庆华, 化学试剂, **1997**, *19*, 112.)

(A0409206 PAN, B. F.; ZHENG, G. C.)