

含氨基蒽醌信号单元的咔唑磺胺类阴离子受体的合成及识别性能研究

谭 赞 杜 欢 吕新阳 鲍小平*

(贵州大学精细化工研究开发中心 绿色农药与农业生物工程国家重点实验室培育基地 教育部绿色农药与农业生物工程重点实验室 贵阳 550025)

摘要 设计合成了含氨基蒽醌信号单元的咔唑磺胺类阴离子受体 **L**, 通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、MS、IR 和元素分析对其结构进行了表征. UV-Vis 与荧光光谱滴定实验表明, 在二甲基亚砜(DMSO)中 **L** 对 F^- 表现出了高选择性识别并与之形成了 1:1 型氢键配合物. 此外, F^- 诱导受体 **L** 的荧光出现明显猝灭且使受体溶液由红色变为紫红色, 表明 **L** 可同时作为 F^- 的荧光和比色传感器加以使用.

关键词 氨基蒽醌; 咔唑磺胺; 阴离子识别; 氢键

Synthesis and Recognition Properties of Carbazole Sulfonamide-Based Anion Receptor Containing the Aminoanthraquinone Signalling Units

Tan, Zan Du, Huan Lü, Xinyang Bao, Xiaoping*

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Key Laboratory of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Ministry of Education, Center for Research and Development of Fine Chemicals, Guizhou University, Guiyang 550025)

Abstract A novel carbazole sulfonamide-based anion receptor (**L**) containing the aminoanthraquinone signalling units was designed and synthesized, which was characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS, IR and elemental analysis. The obtained results from UV-Vis and fluorescence titrations indicated that receptor **L** realized a highly selective recognition of F^- via the formation of a 1:1 H-bonding complex. Moreover, the presence of F^- induced a significant fluorescent quenching and a color change (from red to purple-red) of dimethyl sulfoxide (DMSO) solution of **L**, suggesting its potential as fluorescent and colorimetric sensors for the detection of F^- .

Keywords aminoanthraquinone; carbazole sulfonamide; anion recognition; hydrogen bond

众所周知, 阴离子在化学、生物、环境和医学等领域起着非常重要的作用, 对阴离子的高效识别已成为当前超分子化学的一个重要研究方向^[1-4]. 在常见的阴离子中, 氟离子具有独特的生理生化作用. 例如, 少量的氟可预防龋齿和治疗骨质疏松症, 但人体摄入过量的氟则会引发氟中毒^[5]. 因此, 设计合成能选择性识别氟离子的阴离子受体/传感器已受到了超分子化学家们的广泛关注^[6].

咔唑类衍生物作为阴离子受体具有独特优势, 如刚性分子结构、易引入各种不同官能团进行化学修饰且其自身 NH 可作为一额外的阴离子结合位点^[7]. 此外, 与

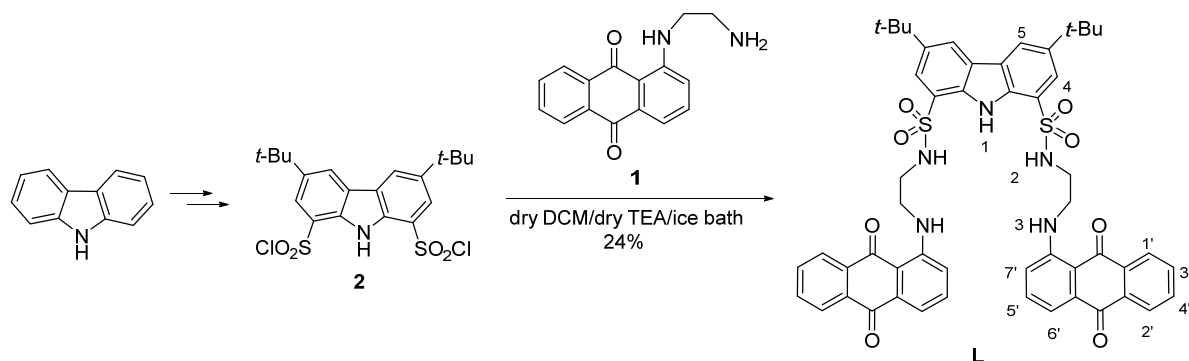
构建阴离子受体中广泛使用的酰胺 NH 和脲 NH 相比, 磺胺 NH 具有更强的酸性^[8], 故可与阴离子建立起较强的氢键作用^[9,10]. 众所周知, 在阴离子受体中引入信号单元后, 可利用其信号变化完成对阴离子识别过程的有效监测. 氨基蒽醌类化合物在可见光区有良好的吸收且自身有荧光发射, 其 NH 能与阴离子发生配位作用, 可作为阴离子的识别单元^[11]. 在我们课题组前期工作基础上^[7,12,13], 本文将磺胺 NH 和氨基蒽醌信号单元同时引入到咔唑骨架中合成了咔唑磺胺类阴离子受体 **L** (Scheme 1), 通过 UV-Vis、荧光、核磁氢谱和质谱研究了受体 **L** 与阴离子的相互作用.

* E-mail: baoxp_1980@aliyun.com

Received December 11, 2015; revised January 21, 2016; published online February 2, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21161005).

国家自然科学基金(No. 21161005)资助项目.



图式 1 受体 L 的合成

Scheme 1 Synthesis of receptor L

1 结果与讨论

1.1 UV-Vis 光谱滴定

图 1 为在受体 L (20 $\mu\text{mol/L}$) 的二甲基亚砜(DMSO)溶液中加入 30 equiv. 不同阴离子后的吸收光谱变化. 由图 1 可知, 只有 F^- 诱导 L 发生了可见的光谱变化, 其余 9 种阴离子(包括 AcO^- 和 H_2PO_4^-) 对 L 的吸收光谱影响都很小. 此外, 在受体 L (200 $\mu\text{mol/L}$) 的 DMSO 溶液中加入 10 equiv. 不同阴离子后, 只有 F^- 诱导受体溶液由红色变为紫红色(图 2), 这表明 L 可作为 F^- 的比色传感器.

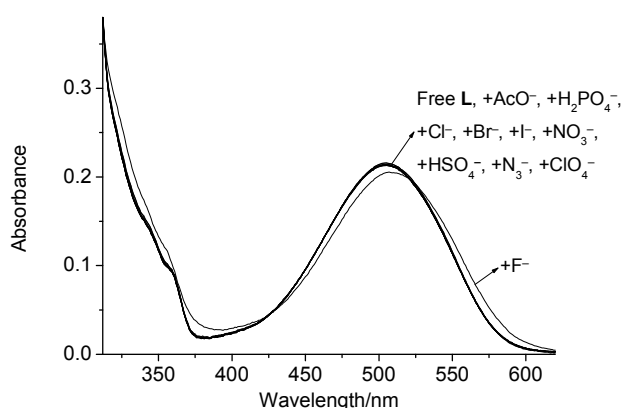


图 1 在受体 L (20 $\mu\text{mol/L}$) 的 DMSO 溶液中加入 30 equiv. 不同阴离子后的 UV-Vis 变化

Figure 1 UV-Vis spectral changes of DMSO solution of receptor L (20 $\mu\text{mol/L}$) upon addition of 30 equiv. of different anions

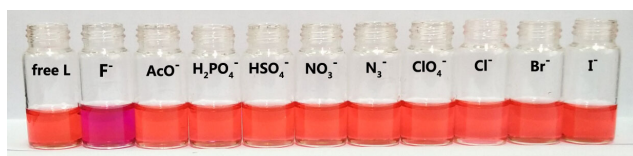


图 2 在受体 L (200 $\mu\text{mol/L}$) 的 DMSO 溶液中加入 10 equiv. 不同阴离子后的颜色变化

Figure 2 Color change of DMSO solution of receptor L (200 $\mu\text{mol/L}$) upon addition of 10 equiv. of different anions

如图 3 所示, 随着加入的 F^- 浓度不断增加, L 在 504

nm 处的吸收峰逐渐减弱, 同时以 575 nm 为中心的吸收带不断增强, 在 375 nm 处的吸收峰也出现一定的增强. 在 F^- 滴定过程中, 428 和 528 nm 处出现了两个等吸收点, 这表明受体 L 与 F^- 发生了络合作用, 非线性曲线拟合(图 3 插图)证明 L 与 F^- 形成了 1 : 1 型配合物且结合常数(K_a)为 $(1.46 \pm 0.17) \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. 由图 4 可知, 受体 L 的 A_{575}/A_{504} 与 $[\text{F}^-]$ 在 155~675 $\mu\text{mol/L}$ 范围内呈良好的线性关系, 据此可得 L 对 F^- 的检测限为 39 $\mu\text{mol/L}$ [14].

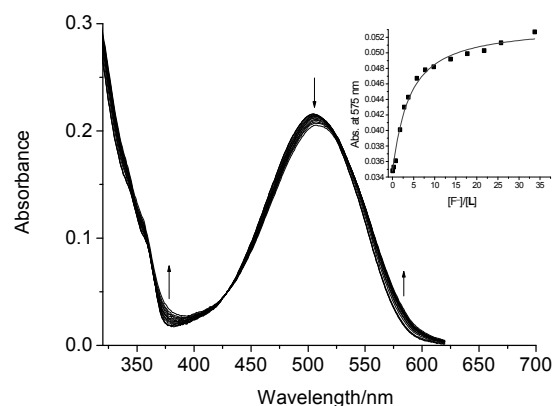


图 3 在 DMSO 中受体 L (20 $\mu\text{mol/L}$) 与 F^- 作用后的 UV-Vis 变化(插图为 L 在 575 nm 处吸光度对加入的 F^- 所作 1 : 1 非线性拟合曲线)

Figure 3 UV-Vis spectral changes of receptor L (20 $\mu\text{mol/L}$) in DMSO upon addition of F^-

The inset was the nonlinear curve fitting of the absorbance at 575 nm against added F^- using a 1 : 1 binding model

1.2 荧光光谱滴定

鉴于氨基蒽醌单元具有良好的荧光发射性能, 接下来我们用荧光光谱考察了受体 L 对阴离子的识别作用. 当激发波长为 505 nm 时, 受体 L 在 633 nm 处出现明显的荧光发射. 由图 5 可知, 加入 30 equiv. 的不同阴离子后, 只有 F^- 能诱导 L 发生显著的荧光猝灭($\approx 48\%$), 其余 9 种阴离子对 L 的荧光发射几乎无影响. 如图 6 所示, 随着加入的 F^- 浓度不断加大, 受体 L 在 633 nm 处的荧

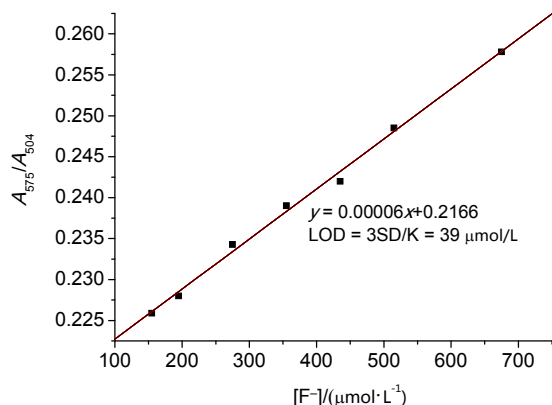


图4 在 DMSO 中受体 **L** 对 F^- 的检测限

Figure 4 Determination of detection limit of **L** towards F^- in DMSO

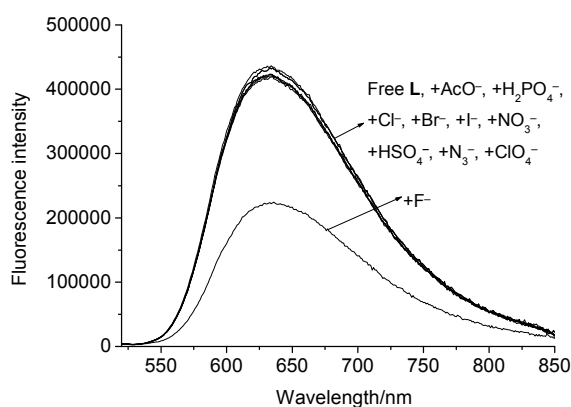


图5 在 DMSO 中受体 **L** (20 $\mu\text{mol/L}$) 与 30 equiv. 不同阴离子作用后的荧光光谱变化

Figure 5 Fluorescent changes of receptor **L** (20 $\mu\text{mol/L}$) in DMSO upon addition of 30 equiv. of different anions

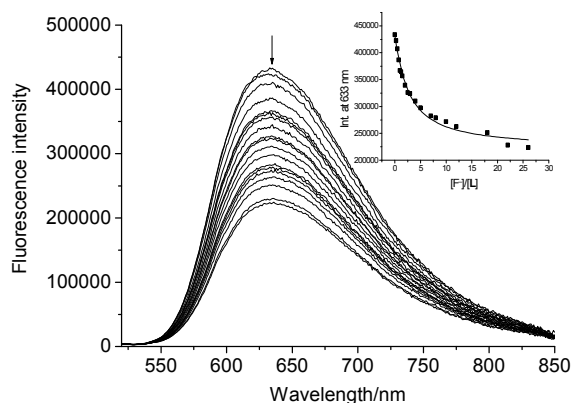


图6 在 DMSO 中受体 **L** (20 $\mu\text{mol/L}$) 与 F^- 作用后的荧光变化

Figure 6 Fluorescent changes of receptor **L** (20 $\mu\text{mol/L}$) in DMSO upon addition of F^-

The inset was nonlinear curve fitting of fluorescent intensity of **L** at 633 nm against added F^- using a 1 : 1 binding model

光强度不断减弱但发射峰位置不变, 这表明上述荧光猝灭属于典型的光诱导电子转移机理^[15]. 非线性曲线拟

合(图 6 插图)也表明 **L** 与 F^- 形成了 1 : 1 型配合物, 其结合常数为 $(2.26 \pm 0.23) \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

受体 **L** 与 F^- 的结合比由荧光 Job 法确定为 1 : 1 (图 7).

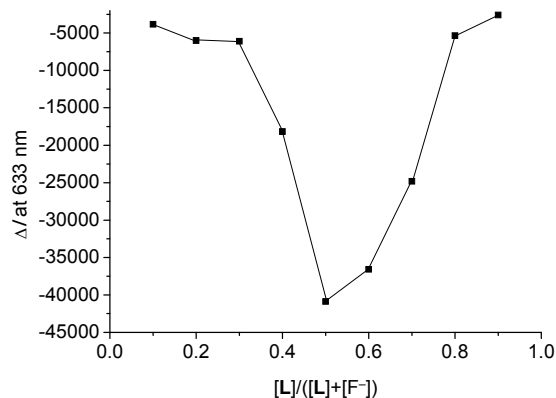


图7 受体 **L** 与 F^- 作用的 Job 曲线(总浓度为 40 $\mu\text{mol/L}$)

Figure 7 Job's plot between receptor **L** and F^- with a total concentration of 40 $\mu\text{mol/L}$

我们通过荧光光谱研究了受体 **L** 对 F^- 识别的抗干扰性能(图 8), 从图 8 可知其他阴离子的存在不影响受体 **L** 对 F^- 的选择性识别.

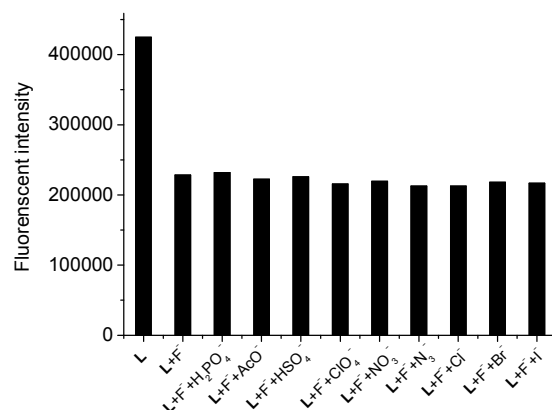


图8 在含 30 equiv. F^- 的受体 **L** (20 $\mu\text{mol/L}$) 的 DMSO 溶液中加入 150 equiv. 不同阴离子后的荧光变化

Figure 8 Fluorescence response of **L** (20 $\mu\text{mol/L}$) in DMSO in the presence of F^- (30 equiv.) upon addition of various anions (150 equiv.)

为探究受体 **L** 的可能实际用途, 我们通过 UV-Vis 和荧光光谱研究了 **L** 在含水 2% (V/V) 的 DMSO 中对阴离子的识别作用, 结果表明 **L** 在该含水体系中仍能选择性地识别 F^- .

1.3 受体 **L** 与阴离子的结合常数

在超分子体系中, 若主客体之间形成化学计量比为 1 : 1 的配合物, 可通过以下方程非线性拟合求出相应的结合常数 (K_a)^[16].

$$X = X_0 + (X_{\text{lim}} - X_0) / 2C_0 \{ (C_H + C_G + 1/K_a) - [(C_H + C_G + 1/K_a)^2 - 4C_H C_G]^{1/2} \}$$

C_H 为受体浓度, C_G 为加入的阴离子浓度, K_a 为结合常数, X_0 和 X 分别为自由受体和加入阴离子后受体的吸光度(荧光滴定时为荧光发射强度). 若通过上述非线性曲线拟合求出的相关系数(R)大于0.99, 则证明受体与阴离子生成了1:1型配合物^[17-19]. 由UV-Vis和荧光滴定求出的受体 L 与 F^- 的结合常数见表1, 由该表可知 L 在DMSO及含水2% (V/V)的DMSO中都对 F^- 表现出了较好的识别能力($K_a > 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$), 且两种不同光谱滴定求出的 K_a 具有较好的一致性.

1.4 核磁滴定研究

为揭示受体 L 与 F^- 的作用本质, 通过 ^1H NMR滴定波谱做了进一步的研究. 如图9所示, 自由受体 L 在 δ 10.22、9.49和8.30处共有三组活泼氢信号(经 D_2O 交换后均消失), 分别归属为咪唑NH (H_1)、磺胺NH (H_2)和氨基蒽醌NH (H_3). 当加入0.5 equiv.的 F^- 后, H_1 和 H_3 信

号消失, H_2 信号强度稍微减弱; 当 F^- 浓度增加至1.5 equiv.时, H_1 和 H_3 信号重新出现且均向低场位移约 δ 3.63, 此时 H_2 信号明显加宽, 这表明氢键作用阶段三组活泼NH均参与了对 F^- 的有效络合. 当加入2.5 equiv.的 F^- 后, 在 δ 16.10处出现一归属于 $[\text{HF}_2]^-$ 的宽峰, 后该峰随着 F^- 浓度的进一步加大而逐渐清晰; 结合咪唑环上的两组单峰信号(H_5 和 H_4)在上述过程中出现了较明显的高场位移(δ 0.26和0.13), 这表明咪唑NH发生了去质子化作用.

1.5 质谱研究

为进一步确认受体 L 与 F^- 的结合比, 我们通过电喷雾质谱(ESI-MS)进行了验证(图10). 在该图上仅出现 $m/z=954.2$ 的配合物信号峰(归属为 $[\text{L}+\text{F}]^-$), 这也表明 L 与 F^- 形成了1:1型的配合物.

综上所述, 我们提出了受体 L 与 F^- 在DMSO中的可能作用模式(Scheme 2).

表1 受体 L 在DMSO及含水2% (V/V)的DMSO中与 F^- 的结合常数(K_a)及相关系数(R)^a

Table 1 Association constants (K_a) and correlation coefficients (R) of L with F^- in DMSO and DMSO containing 2% (V/V) H_2O

Solvent system	$K_a/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}), R$	
	UV-vis titration	Fluorescence titration
DMSO	$(1.46 \pm 0.17) \times 10^4 / 0.9947$	$(2.26 \pm 0.23) \times 10^4 / 0.9928$
DMSO containing 2% (V/V) H_2O	$(7.02 \pm 0.96) \times 10^3 / 0.9934$	$(6.34 \pm 0.59) \times 10^3 / 0.9970$

^a All the values of K_a and R were obtained by the nonlinear curve fitting method based on UV-Vis or fluorescent titration spectra.

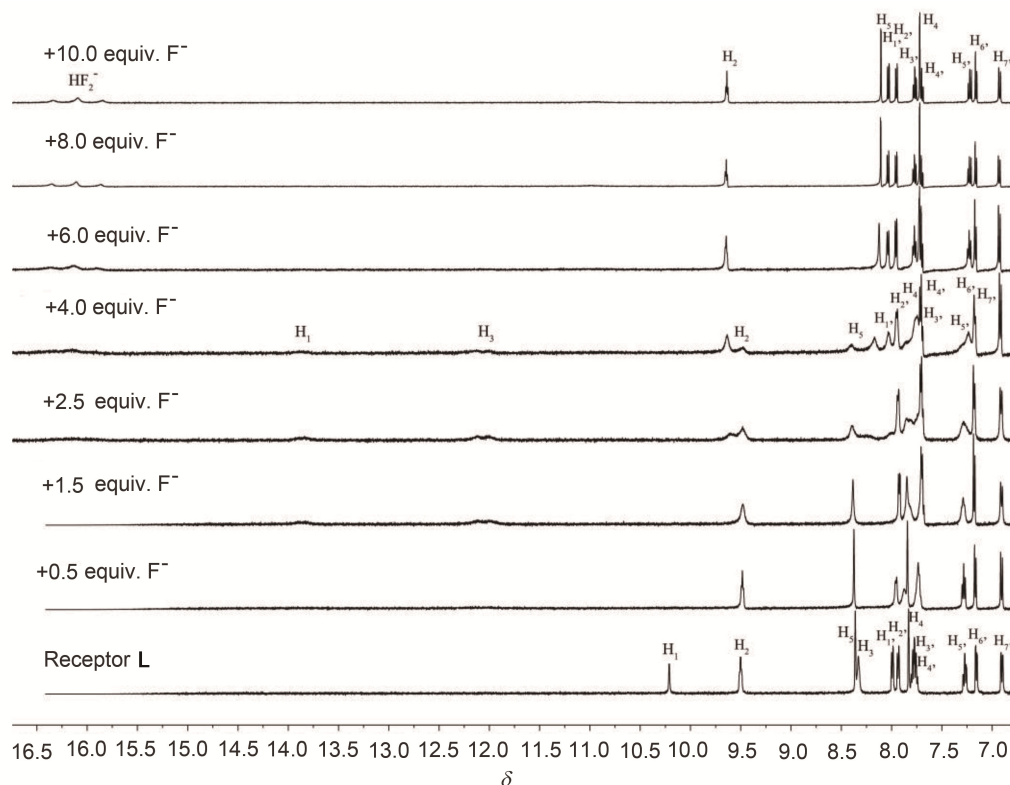
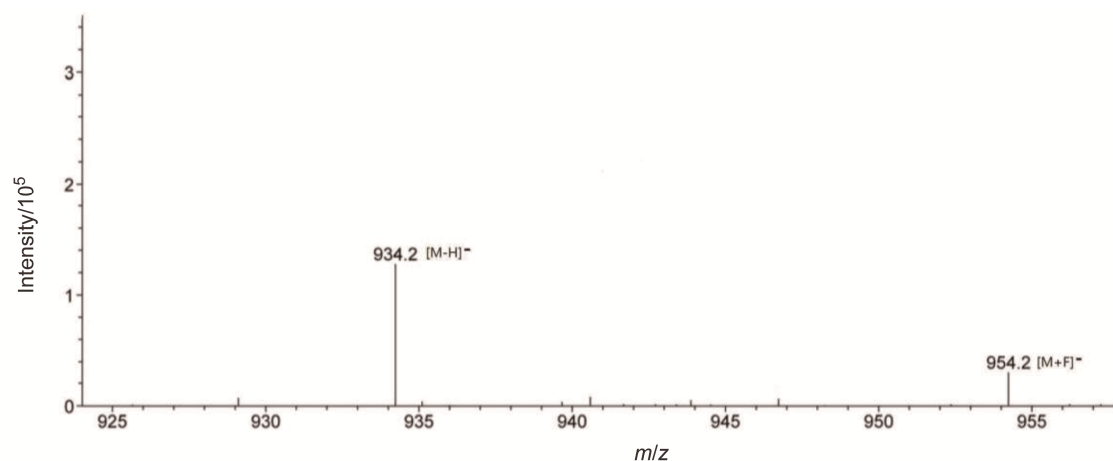
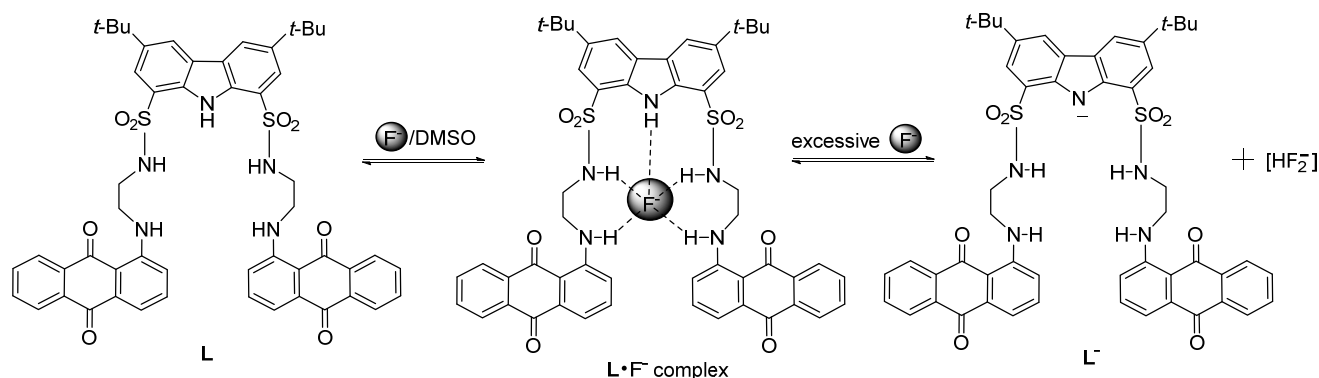


图9 在DMSO- d_6 中受体 L (3 mmol/L)与 F^- 作用后的 ^1H NMR变化

Figure 9 ^1H NMR spectral changes of receptor L (3 mmol/L) in DMSO- d_6 upon addition of F^-

图 10 受体 L 与 F⁻作用后的 ESI-MSFigure 10 ESI-MS of receptor L in the presence of F⁻图式 2 受体 L 与 F⁻可能的作用模式Scheme 2 Proposed binding model between receptor L and F⁻

2 结论

本文设计合成了含磺胺 NH 和氨基蒽醌信号单元的咪唑类阴离子受体 L, UV-Vis 和荧光滴定实验表明 L 在 DMSO 及含水 2% (V/V) 的 DMSO 中对 F⁻表现出了高选择性识别作用, 并为之形成了 1:1 型的配合物. 此外, F⁻诱导 L 的荧光出现显著猝灭且使受体溶液由红色变为紫红色, 这表明受体 L 可用作 F⁻的荧光和比色传感器.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

北京普析通用仪器有限公司的 TU-1900 型 UV-vis 分光光度计; Horiba Scientific 公司的 Fluoromax-4 型荧光光谱仪; JEOL-ECX 500 NMR 核磁共振波谱仪(TMS 内标); Agilent LC/MSD Trap VL 型液质联用仪; Elementar Vario-III CHN 型元素分析仪; Shimadzu IR Prestige-21 型红外光谱仪; 北京泰克仪器有限公司的 XT-4

型显微熔点仪(温度计未校正). 干二氯甲烷和干三乙胺由氯化钙回流除水制备, 其余试剂和溶剂均为市售分析纯. 所用阴离子均为四正丁基铵盐, 3,6-二叔丁基-9H-咪唑-1,8-二磺酰氯(2)和 1-(N-氨乙基)氨基蒽醌(1)的合成分别参照文献[7, 20].

3.2 受体 L 的合成

将溶有 76 mg (0.16 mmol)咪唑二磺酰氯(2)的 20 mL 干二氯甲烷溶液缓慢滴加至含 85 mg (0.32 mmol)氨基蒽醌(1)和 0.1 mL 干三乙胺的二氯甲烷(30 mL)溶液中, 冰浴下搅拌反应 7 h, 过滤, 滤液浓缩后板层析 [V(DCM): V(CH₃OH)=8:1]分离得酒红色固体 36 mg, 收率 24%. m.p. 166~168 °C; ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 10.22 (s, 1H, H₁), 9.49 (t, *J*=6.3 Hz, 2H, H₂), 8.36 (s, 2H, H₅), 8.30 (br, 2H, H₃), 7.98 (d, *J*=7.5 Hz, 2H, H_{1'}), 7.93 (d, *J*=7.5 Hz, 2H, H_{2'}), 7.84 (s, 2H, H₄), 7.78~7.73 (m, 4H, H_{3'} and H_{4'}), 7.27 (t, *J*=8.0 Hz, 2H, H_{5'}), 7.16 (d, *J*=6.5 Hz, 2H, H₆), 6.89 (d, *J*=8.6 Hz, 2H,

H₇), 3.36 (t, $J=4.6$ Hz, 4H, CH₂), 3.14 (t, $J=4.6$ Hz, 4H, CH₂), 1.35 (s, 18H, *t*-Bu); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 184.0, 183.0, 151.1, 143.2, 135.6, 134.7, 134.5, 134.3, 134.2, 133.8, 132.6, 126.8, 126.6, 124.6, 123.2, 122.5, 122.1, 118.3, 115.4, 112.6, 42.2, 41.9, 35.2, 32.0; IR (KBr) ν : 3433 (NH), 2953 (CH₃), 2868 (CH₂), 1628 (C=O), 1313 (SO₂), 1141 (SO₂) cm⁻¹; MS (ESI) m/z : 934.3 [M-H]⁻. Anal. calcd for C₅₂H₄₉N₅O₈S₂: C 66.72, H 5.28, N 7.48; found C 66.48, H 5.42, N 7.40.

3.3 UV-Vis 和荧光滴定实验

受试的十种阴离子分别用 DMSO 配成 15.0 mmol/L 的滴定液. 受体 **L** 先用 DMSO 配成 2.0 mmol/L 的储备液, 然后再将其用 DMSO 稀释至 20 μ mol/L 量取上述 20 μ mol/L 的受体溶液 3.0 mL 于石英比色皿中, 用已配好的 15.0 mmol/L 阴离子 DMSO 溶液滴定 **L** 直至其光谱变化达到平衡.

辅助材料(Supporting Information) 受体 **L** 的表征图谱及 **L** 在含水 2% (*V/V*) 的 DMSO 中与阴离子作用后的光谱变化. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Schmidtchen, F. P.; Berger, M. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609.
- [2] Wenzel, M.; Hiscock, J. R.; Gale, P. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 480.
- [3] Miao, R.; Zheng, Q.-Y.; Chen, C.-F.; Huang, Z.-T. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2155.
- [4] Chen, Q.-Y.; Chen, C.-F. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6493.
- [5] Ayooob, S.; Gupta, A. K. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2006**, *36*, 433.
- [6] Zhou, Y.; Zhang, J. F.; Yoon, J. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5511.
- [7] Zhang, F.; Tan, Z.; Yan, B.-R.; Pan, D.-W.; Bao, X.-P. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 2499 (in Chinese).
(张峰, 谭赞, 闫柏任, 潘顶伍, 鲍小平, 有机化学, **2014**, *34*, 2499.)
- [8] Sakai, R.; Barasa, E. B.; Sakai, N.; Sato, S.-I.; Satoh, T.; Kakuchi, T. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8221.
- [9] Chen, C.-F.; Chen, Q.-Y. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3957.
- [10] Lu, H.; Xu, W.; Zhang, D.; Chen, C.; Zhu, D. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4629.
- [11] Jung, H. S.; Kim, H. J.; Vicens, J.; Kim, J. S. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 983.
- [12] Liu, Y.; Zhang, F.; Zou, L.; Jian, J.; Bao, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 2485 (in Chinese).
(刘勇, 张峰, 邹林波, 蹇军友, 鲍小平, 有机化学, **2013**, *33*, 2485.)
- [13] Jian, J.-Y.; Yan, B.-R.; Pan, D.-W.; Tan, Z.; Lv, X.-Y.; Du, H.; Bao, X.-P. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 1069 (in Chinese).
(蹇军友, 闫柏任, 潘顶伍, 谭赞, 吕新阳, 杜欢, 鲍小平, 有机化学, **2015**, *35*, 1069.)
- [14] Chen, J.-J.; Liu, C.-X.; Zhang, J.-L.; Ding, W.; Zhou, M.; Wu, F.-H. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10814.
- [15] De Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515.
- [16] Valeur, B.; Pouget, J.; Bourson, J.; Kaschke, M.; Ernsting, N. P. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6545.
- [17] Bourson, J.; Pouget, J.; Valeur, B. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4552.
- [18] Liu, S.-Y.; Fang, L.; He, Y.-B.; Chan, W.-H.; Yeung, K.-T.; Cheng, Y.-K.; Yang, R.-H. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5825.
- [19] Zhou, Y.-H.; Zheng, P.-C.; Bao, X.-P. *Supramol. Chem.* **2014**, *26*, 761.
- [20] Kowalczyk, A.; Nowicka, A. M.; Jurczakowski, R.; Niedzialkowski, P.; Ossowski, T.; Stojek, Z. *Electroanalysis* **2010**, *22*, 49.

(Li, L.; Lu, Z.)