Vol 27 高等学校化学学报 No. 7
2006年7月 CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES 1250～1252

[研究简报]

N-(1异喹啉)硫代亚胺碳酸乙酯荧光光谱的pH效应研究

俞 芸[1], 林丽榕[2], 游 俊[2], 黄荣彬[2], 郑兰荪[2,3]
(1. 龙岩学院化学与材料工程系, 龙岩 364000; 2. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005;
3. 厦门大学固体表面国家重点实验室, 厦门 361005)

关键词 *N*-(1异喹啉)硫代亚胺碳酸乙酯; 合成; 荧光光谱; pH效应
中图分类号 O657 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2006)07-1250-03

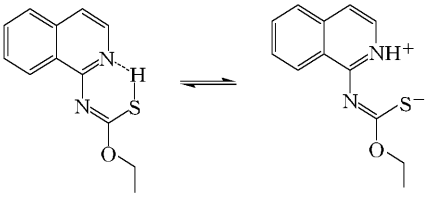
异喹啉类化合物(IQ)是生物碱中的一类重要化合物, 具有抗菌、抗肿瘤、镇痛、抗心率失常、降压和调节免疫功能等作用[1]. 1位取代的异喹啉或喹唑啉类衍生物的脲类似物可以作为人体腺苷A3受体的拮抗物, 对DNA及RNA的复制等产生影响[2], 因而异喹啉类衍生物的脲类似物的合成与药理作用引起了有机化学家与药理学家的广泛关注[3～5]; 然而对于异喹啉衍生物的脲类似物的激发态光物理行为的研究却极为少见. 本文合成了一种新的1位取代的异喹啉衍生物的脲类似物, 发现该化合物的荧光性质随溶液酸碱度的变化十分敏感. 详细研究该化合物的荧光光谱与溶液pH的相关性, 将有助于了解和阐明异喹啉衍生物的脲类似物的激发态光物理行为, 为进一步研究其它异喹啉衍生物的脲类似物及其配合物的光学性质提供理论依据.

1 实验部分

1.1 **试剂与仪器** 1氨基异喹啉为Aldrich公司生产的试剂(纯度不低于99%), 其它试剂均为国产分析纯试剂, 有机溶剂使用前经重蒸馏, 实验用水为二次蒸馏水.

所用仪器为Bekeman DU-7400型紫外可见光谱仪, Hitachi F-4500型荧光光谱仪(激发波长298 nm), Delta 320型酸度计, CE Instruments EA 1110元素分析仪, Varian Unity 500MHz核磁共振仪, X-4数字熔点仪.

1.2 **实验过程** 将1氨基异喹啉和二硫化碳、无水乙醇在碳酸氢钠存在下回流反应48 h, 冷却后倒入适量水中, 过滤, 滤液加稀醋酸酸化, 有黄色沉淀析出, 抽滤得黄色粉末状固体, 用乙醇重结晶得目标化合物*N*-(1异喹啉)硫代亚胺碳酸乙酯(OESIQY)分子结构式见Scheme 1, 经X射线单晶衍射测定了该分子结构以II式存在, 晶体结构另文发表). m. p. 131～132 ℃. MS: 233.0 (M^++1, 100), ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$), δ: 1.48 (t, 3H, CH_3), 4.62 (q, 2H, —OCH_2), 7.22 (d, 1H, H5), 7.56 (d, 1H, H8), 7.66 (t, 1H, H7), 7.74 (d, 1H, H4), 7.83 (t, 1H, H6), 8.79 (d, 1H, H3). 元素分析计算值[%, $C_{12}H_{12}ON_2S$ (M_r = 232.30)]: C 62.046, H 5.207, N 12.059; 测定值(%): C 62.044, H 5.203, N 11.975.



(I) (II)

Scheme 1 Structure of OESIQY

配制OESIQY的乙醇储备液备用. 在一系列10 mL容量瓶中分别加入50 μL 2.2 ×10^{-3} mol/L OESIQY的乙醇溶液, 加入5 mL乙醇, 1 mL 1.0 mol/L NaCl溶液, 一定量的HCl或NaOH标准溶液,

收稿日期: 2005-09-21.
基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金(批准号: K13057)资助.
联系人简介: 林丽榕(1968年出生), 女, 博士, 副教授, 主要从事荧光分析法与发光材料的研究. E-mail: linlr@xmu.edu.cn

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

用水稀释至刻度, 摇匀, 得到一系列不同 pH值的醇-水 (体积分数为 50%)溶液. 较强酸碱的 pH值根据氢氧化钠和盐酸的用量计算, 较弱酸碱溶液的 pH值用酸度计测量后扫描紫外吸收光谱和荧光光谱. 全部测量均在室温下进行.

2　结果与讨论

考察了 OESIQY在不同溶剂 1,4-二氧六环、四氢呋喃、乙腈、乙醇和乙醇-水中的荧光光谱, 结果发现, 随着溶剂极性的增大, 荧光光谱几乎不发生红移, 表明该物种的发射态不具有分子内电荷转移特征或电荷转移不明显. 改变溶液 pH, 观察到 OESIQY的荧光光谱对 pH的变化敏感. 由图 1(A)可见, OESIQY在 3.39 < pH < 7.00范围内时, 随着溶液 pH值的降低, 荧光强度逐渐降低, 但峰位置不随溶液 pH值的变化而变化, 表明溶液中发光物种并未改变, 而只是发光物种的浓度随溶液 pH值的变化而改变. 这是由于荧光体的基态和/或激发态随酸碱离解平衡的移动所致[6]. 当 pH值降低到 3.39后, 荧光强度却随 pH值的继续降低而增强, 峰形也发生了改变, 荧光发射峰从 412 nm逐渐蓝移至 400 nm, 在 360和 400 nm之间出现肩峰, 结果如图 1(B)所示. 这是由于 OESIQY亚胺氮原子的质子化, 减弱了亚胺氮原子上的孤对电子向异喹啉环的电子转移过程, 导致荧光强度的增强[7].

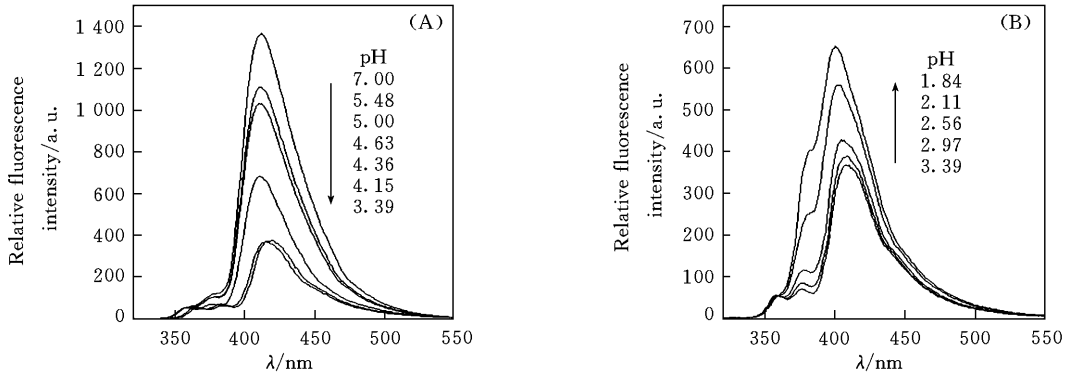
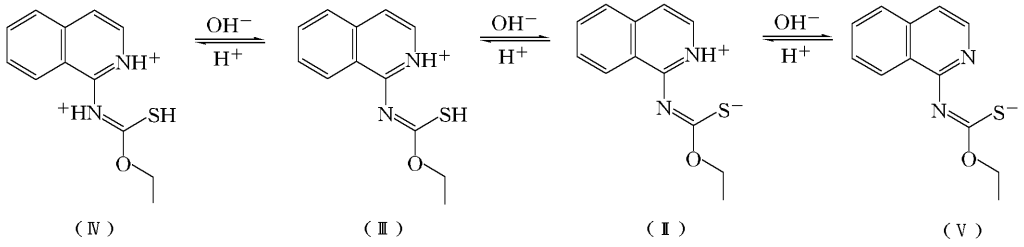


Fig. 1　Fluorescence emission spectra of OESIQY in acid solutions

此时 OESIQY一价阳离子形态 (Ⅲ)与二价阳离子形态 (Ⅳ)并存, 并逐渐向二价阳离子形态转化; 当 pH < 2时, 继续增大溶液的酸度, 荧光强度和峰位置都不再改变, 溶液中化合物主要以 OESIQY完全质子化的二价阳离子形式 (Ⅳ)存在, 所以荧光强度和峰位置不再随 pH降低而改变. OESIQY在溶液中质子解离平衡表示如 Scheme 2.



Scheme 2　Acid-base equilibrium of OESIQY in solution

在弱碱性条件下, OESIQY的荧光光谱如图 2(A)所示, 随着溶液 pH值的上升, 荧光强度逐渐增大, 当 pH值增加到 10.68时, 荧光强度突然增大了近 3倍. 由图 2插图可见, 发生突跃的拐点处的 pH值为 10.39. 吸收光谱研究证实, 在相同的 pH范围内发生了基态的酸碱电离, 表明 OESIQY的基态和激发态发生了质子解离作用 (如 Scheme 2). 随着 pH值的增大, 从主要以一价阳离子形态 (Ⅲ)存在逐步向两性离子 (Ⅱ)转化, 拐点处的 pH值即为 OESIQY(Ⅲ)巯基的 pK_a. 可以认为, 此时两性离子 (Ⅱ)形式为主要的发光物种, 所以荧光强度发生了突跃. 这与酸性溶液中讨论的发光物种是一致的.

OESIQY在较强碱性溶液中随 pH值变化的荧光光谱见图 2(B). 当 pH > 11.17时, 随着溶液 pH值的增大, 荧光强度逐渐降低, 荧光发射峰逐渐红移, 并且在 451 nm处形成一个等发射点, 表明溶液中发生了取决于 pH大小的、具有确定化学计量比的形态转化平衡[8], 即 OESIQY两性离子失去异喹

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

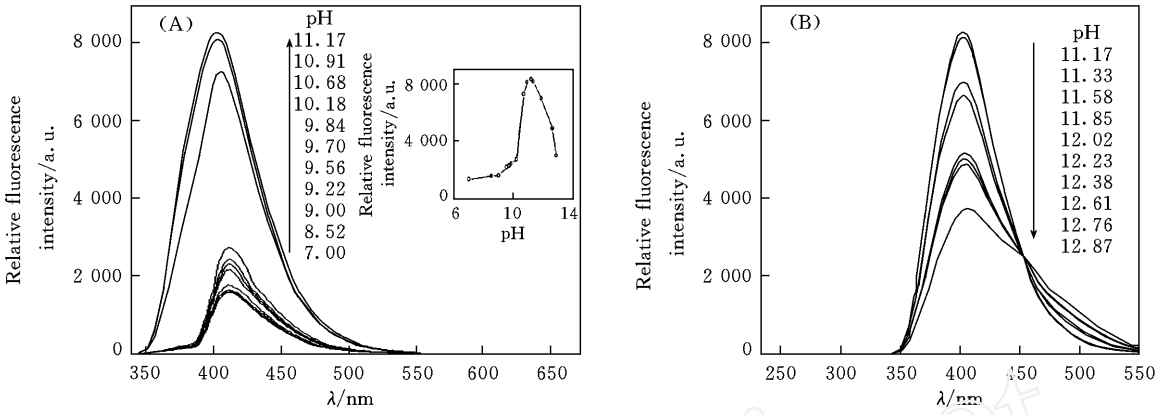


Fig. 2 Fluorescence emission spectra of OESIQY in base solutions

啉环 N原子上的质子，转化成为一价阴离子（V）. 继续增大 pH值，只是发生荧光强度的降低，峰形不变，表现出较弱的阴离子荧光发射. 阴离子的荧光猝灭可能是由于异喹啉环 N原子和/或巯基阴离子与异喹啉之间的 PET作用所致. OESIQY是以两性离子形式的激发态发射，存在分子内光诱导电子转移反应（PET），并且这一过程强烈地依赖于溶液的 pH值. 这一结果对于深入研究异喹啉衍生物以及荧光染料的基础光物理性质和 pH荧光传感体系的设计具有理论和应用意义.

参 考 文 献

[1] Jetter M. C., Youngman M. A., McNally J. J. *et al*. Bio. & Med. Chem. Lett. [J], 2004, **14**(12): 3053—3056

[2] Muijlwijk-Koejen J. E. V., Zimmerman H., Goot H. V. D. *et al*. J. Med. Chem. [J], 2000, **43**: 2227—2238

[3] Chao Q., Deng L., Shih H. *et al*. Med. Chem. [J], 1999, **42**: 3860—3873

[4] Senthilvelan A., Thirumalai D., Ramakrishnan V. T. Tetrahedron [J], 2005, **61**: 4213—4220

[5] Sieck O., Ehwald M., Liebscher J. Eur. J. Org. Chem. [J], 2005, **4**: 663—672

[6] CHEN Guo-Zhen(陈国珍), HUANG Xian-Zhi(黄贤智), XU Jin-Gou(许金钩) *et al*. Fluorescence Analysis, 2nd Ed. (荧光分析法, 第二版) [M], Beijing: Science Press, 1990: 84—88

[7] ZHANG Heng-Jun(张恒君), XU Hong-Bin(许洪彬), ZHAO Ya-Hui(赵亚辉) *et al*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(8): 1541—1543

[8] MA Li-Hua(马丽花), WEN Zhen-Chang(温珍昌), SUN Xiang-Ying(孙向英) *et al*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2001, **22**(7): 1125—1127

A Study of the pH Effect on O-Ethyl S-Hydrogen N-Isoquinolin-1-yl Carbonothioimidate by Fluorescence Spectroscopy

YU Yun[1], LIN Li-Rong[2*], YOU Jun[2], HUANG Rong-Bin[2], ZHENG Lan-Sun[2,3]

(1. *Chemistry and Material Engineering, Longyan College, Longyan* 364000, *China;*

2. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen* 361005, *China;*

3. *State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen* 361005, *China*)

Abstract A new compound, *O*-ethyl *S*-hydrogen *N*-isoquinolin-1-yl carbonothioimidate (OESIQY) was synthesized, the photophysical behavior in ethanol and water mixed solution at different pH values was studied by fluorescence spectroscopy. It was observed that OESIQY emitted strong fluorescence in its zwitterions. It was also found that by the protonation of nitrogen atoms of OESIQY the intramolecular photoinduced electron transfer (PET) took place in the solution. This PET process depended on the acidity of the solution.

Keywords *O*-Ethyl *S*-hydrogen *N*-isoquinolin-1-yl carbonothioimidate (OESIQY); Synthesis; Fluorescence spectroscopy; pH effect (Ed.: A, G)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net