具有双荧光波长识别的光驱动分子算盘

曲大辉 王巧纯 任 君 田 禾*

(华东理工大学精细化工研究所 上海 200237)

摘 要 分子机器在信息存储上有重大应用价值。笔者设计了以环糊精为“算盘珠”的双荧光波长识别的有机分子“算盘”，使其在外界光刺激下能在两个位置状态间运动，且运动前后与两种荧光相对应，为其在分子存储器及其分子逻辑门上的应用打下基础。

关键词 分子机器 环糊精 识别 合成 荧光

A Photo-driven Molecular Abacus with Fluorescence Codes

Qu Dahui, Wang Qiaochun, Ren Jun, Tian He

(Institute of Fine Chemicals , East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

Abstract The research of the molecular machine has attracted many chemists because of its potential application value in information storage. The molecular abacus with two different fluorescences (codes), which is a rotaxane employing two different luminophores as the stoppers and a cyclodextrin ring as the abacus ring, can be introduced to perform shuttling motion between two different recognition sites in response to external optical stimuli.

Key words Molecular machine, Cyclodextrin, Recognition, Synthesis, Fluorescence

分子机器是一种尺寸在纳米尺度、由几个组分之间通过非共价键相互作用而结合在一起的超分子体系，其组分的相对位置能被某些外来刺激诱导而发生改变。一般分子机器可以分为三种类型[1,2]：类轮烷(Pseudorotaxane)、索烃(Catenane)和轮烷(Rotaxane),它们和宏观的机器一样需要能量来运转。由于它在科技上的巨大研究价值和应用价值，分子机器吸引了越来越多化学家的注意。要使分子机器能够得到最大的应用，它必须具备两个基本的特征。首先分子机器本身的两种状态——“0”状态和“1”状态之间的转化必须是可逆的。其次作为输出信号，因而还必须具备可识别性。但是，绝大多数的分子机器的两种状态[3~6]主要是通过核磁共振法[3,4]、循环伏安法[1,2]以及两种状态对某种离子的络合能力[1]的不同来加以辨别，所有这些方法都不适合作为简易的输出信号。如果能把两种状态的转化转变为荧光的变化，那么以荧光作为输出信号就很理想[7,8]。笔者设计合成了一个光驱动分子“算盘”，在这个[2]rotaxane NNCD 中，大环(macrocycle)、链(chain)、端塞子(stopper)分别为 α-环糊精、偶氮苯和两个不同荧光的萘酰亚胺中心——4-氨基-1,8-萘酰亚胺-3,6-二磺酸钠(the “**N**” stopper)和 1,8-萘酰亚胺-3-磺酸钠(the “**S**” stopper)。合成路线如图 1 所示。

曲大辉 男，24 岁，博士生。从事超分子化学研究。*联系人 E-mail: tianhe@ecust.edu.cn

国家自然科学基金资助项目 (20273020)

2004-04-27 收稿，2004-06-23 接受

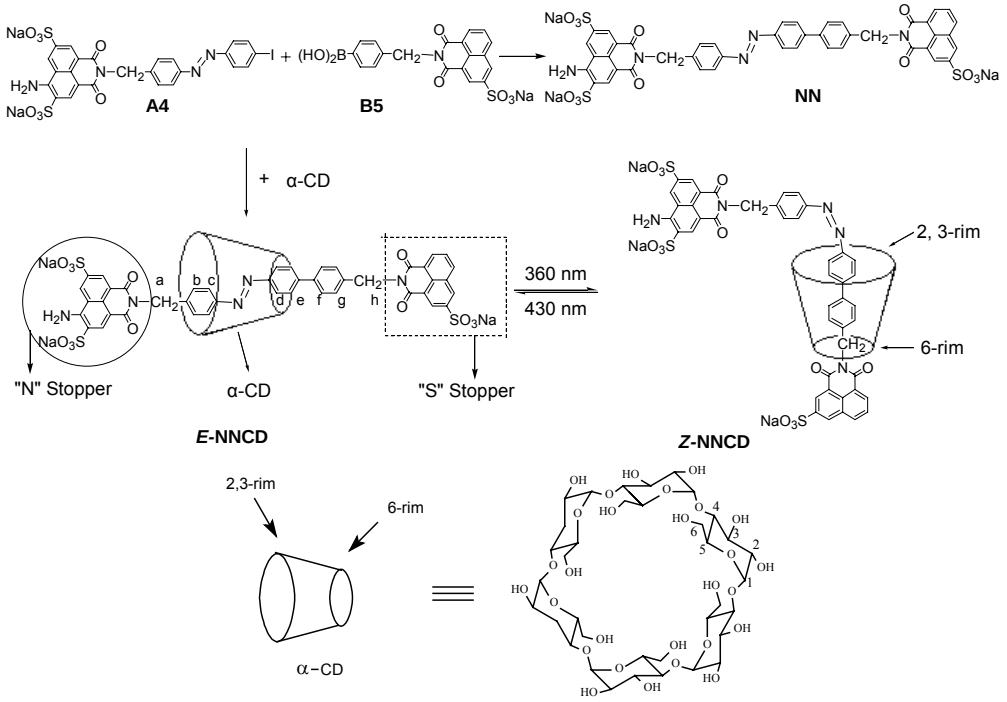

图 1 目标化合物 NNCD 和 NN 的合成路线

Fig.1 The dumbbell NN and [2]rotaxane NNCD studied in this work

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

熔点由 X4 显微镜熔点仪测定(温度计未校正)；核磁共振氢谱由 Brucker AM-500 核磁共振仪测定(TMS 为内标)；元素分析由 EA1110 元素分析仪(Carloerba 公司)测定。质谱由 MAT-8200 质谱仪测定。紫外-可见光谱由 Varian Cary-500 型分光光度计测定；荧光光谱由 Varian Cary Eclipse 荧光光谱仪测定。

1.2 目标化合物 NNCD 的合成

将 **A4**(0.15g, 0.2mmol)、**B5**(0.12g, 0.27mmol)、α-环糊精(0.5g, 0.48mmol)和 $Pd(OAc)_2$(10mg, 0.044mmol)加入到 20mL 的除氧的碳酸钠水溶液中(0.2mol/L)，在氩气保护下 85℃反应 20h。混合物用醋酸酸化后用正丁 *V*(醇):*V*(水):*V*(冰醋酸)=2/5/1.3 的上层清液硅胶柱层析，得到黄色固体 0.06 g(15%)。^{1}H NMR (500MHz, DMSO-d_6), δ: 8.96 (s, 1H), 8.72 (s, 1H), 8.70 (s, 1H), 8.68 (s, 1H), 8.66 (s, 1H), 8.58 (d, 1H, *J*=8.2Hz), 8.52 (d, 1H, *J*=7.3Hz), 8.17 (d, 2H, *J*=7.7Hz), 8.05 (s, 2H), 7.89 (dd, 1H, *J*=7.3Hz, *J*=8.2Hz), 7.82 (d, 2H, *J*=7.0Hz), 7.75 (d, 2H, *J*=8.6Hz), 7.73 (d, 2H, *J*=8.6Hz), 7.50 (d, 2H, *J*=7.0Hz), 7.48 (d, 2H, *J*=7.7Hz), 5.48 (d, 2H, *J*=15.3Hz), 5.37 (s, 2H), 5.27 (6H), 5.16 (6H), 4.64 (6H), 4.30 (6H), 3.55 (6H), 3.53 (12H), 3.50 (6H), 3.24 (6H), 3.1 (6H)。MS(70eV), *m/Z*(%): 1970.3(M+, 23), 2003.3 (M+Na, 30); 元素分析 $C_{80}H_{86}N_5Na_3O_{43}S_3 \cdot 12H_2O$，实测值(计算值)/%: C 43.94(43.97), H 5.07(5.09), N 3.20(3.18)。

1.3 目标化合物 NN 的合成

将 **A4**(0.15g, 0.2mmol)、**B5**(0.12g, 0.27mmol)和 $Pd(OAc)_2$ (10mg, 0.044mmol)加入到 20mL 的除氧的碳酸钠水溶液中(0.2mol/L)，在氩气保护下 85℃反应 20h。混合物用醋酸酸化后用正 *V*(丁醇):*V*(水):*V*(冰醋酸)=2/5/1 的上层清液硅胶柱层析，得到黄色固体 0.12 g(30%)。熔点>300℃。^{1}H NMR (500MHz, DMSO-d_6), δ: 8.95 (s, 1H), 8.70 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.66 (s, 1H), 8.62 (s, 1H), 8.57 (d, 1H, *J*=8.0Hz), 8.51 (d, 1H, *J*=7.2Hz), 8.00 (s, 2H), 7.93 (d, 2H, *J*=8.2Hz), 7.88 (t, 1H, *J*=7.2Hz, *J*=8.0Hz), 7.82 (d, 4H, *J*=8.2Hz), 7.69 (d, 2H, *J*=8.2Hz), 7.51 (d, 2H, *J*=8.6Hz), 7.48 (d, 2H, *J*=8.6Hz), 5.31 (s, 4H)。MS(70eV), *m/Z*(%): 997.9 (M_+, 35), 1020.9 (M+Na, 25); 元素分析 $C_{44}H_{26}N_5Na_3O_{13}S_3$ 实测值(计算值)/%: C 52.96 (52.94), H 2.63 (2.61), N 7.02 (7.04)。

2 结果与讨论

2.1 目标化合物 NNCD 的表征

目标化合物 NNCD 和 NN 都通过了核磁共振氢谱的表征。图 2、图 3 为目标化合物 NNCD 的二维 ROESY 氢谱，从中可以发现，偶氮苯上氢原子和环糊精空腔内部氢原子(图 1 所示)之间的相关性。例如，目标化合物[2]rotaxane NNCD 中 H_b、H_c(见图 1)和环糊精空腔内的 H-3 有强的相关性(点 B 图 2)，H_d、H_e 和环糊精空腔内的 H-5 有强的相关性(点 A 图 2)，同时，H_f 和环糊精 OH-6 有强的相关性(点 C 图 2)。图 3 中可以发现，H_a 和环糊精 OH-2 有强的相关性，但是并没有发现 H_a 和环糊精 OH-6 有任何相关性。这些信息表明了目标化合物有如图 1 的结构已经确定。

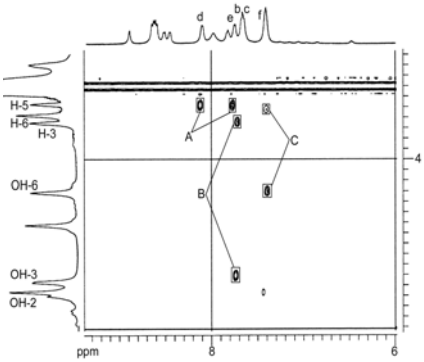

图 2 化合物 NNCD 的二维核磁

Fig.2 The 2D ROSEY NMR spectrum of NNCD (500 MHz in DMSO-d_6 at 298 K) at a mixing time of 300 ms

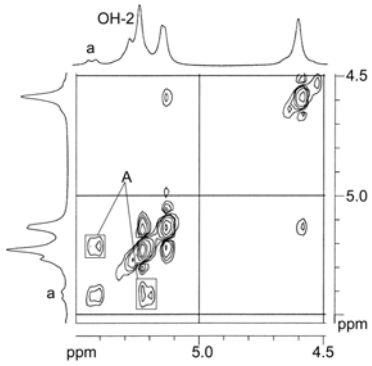

图 3 化合物 NNCD 的高场二维核磁部分

Fig.3 High-field portions of the 2D ROSEY NMR spectrum of NNCD under the same condition of Fig. 2a

图 4 为 360nm 紫外光照射 30min 后的二维 Rosey 氢谱。从图 4 中可以发现，由于偶氮苯由反式变为顺式，环糊精也从偶氮苯识别点移动到联苯识别点上。例如，H_d 和环糊精空腔内的 H-3、OH-2,3 有强的相关性(点 A)，H_e 和环糊精空腔内的 H-3,5 有强的相关性(点 B 图 2)，同时，H_f，H_g 和环糊精 H-5、OH-6 有强的相关性(点 C)。所有这些信息表明了环糊精在偶氮苯和联苯识别点上的移动。

2.2 目标化合物 NNCD 和 NN 的紫外-可见吸收光谱

图 4 和图 5 分别为目标化合物 NNCD 和 NN 光照前后的紫外-可见吸收光谱。从图中可以看出，NNCD 和 NN 都具有光异构化现象。用 360nm 的紫外光照射 NNCD 的 DMF 溶液，能够

导致偶氮苯基团产生异构化，从反式构象变为顺式构象，而 430nm 的紫外光照射能够使其复原。275nm 处的吸收增强(ΔA=0.08)而 350nm 处的吸收减弱(ΔA=-0.07)，这也正是偶氮苯衍生物的光异构化的特性。

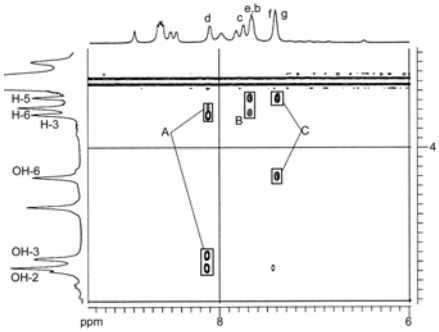

图 4 化合物 NNCD 360nm 紫外光照射 30min 后的二维核磁

Fig.4 The 2D ROSEY NMR spectrum of NNCD after UV 360nm irradiation (500 MHz in DMSO-d_6 at 298 K)

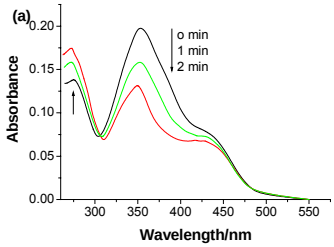

图 5 化合物 NNCD 光照前后的紫外吸收光谱

Fig.5 The absorption spectra of [2]rotaxane NNCD in DMF solution (10^{-5} mol/L) at 25 ℃ after irradiation with UV light 360 nm

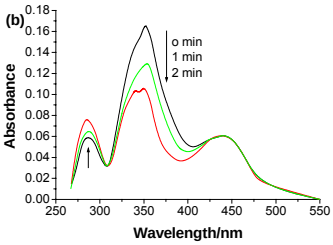

图 6 化合物 NN 光照前后的紫外吸收光谱

Fig.6 The absorption spectra of dumbbell NN in DMF solution (10^{-5} mol/L) at 25 ℃ after irradiation with UV light 360 nm

2.3 目标化合物 NNCD 和 NN 的荧光光谱

图 7、图 8 分别为目标化合物 NNCD 和 NN 光照前后的荧光光谱。360nm 的紫外光照射 NNCD 的 DMF 溶液使 520nm 处的荧光减弱(“N”stopper)而 395 nm 处的荧光增强(“S”stopper)，如图 8，这是由于环糊精套入后，使偶氮苯部位刚性化，阻止了亚甲基处单键的旋转；而光照后环糊精移动到联苯识别点上，使联苯处亚甲基的转动受阻从而提高了“S”stopper 的荧光而减弱了“N”stopper 的荧光。图 8 为 NN 光照前后的荧光光谱，并没有发现明显的荧光变化，这也说明环糊精对两个 stopper 的荧光影响很大。NNCD 和 NN 在 2min 内都达到光平衡态，继续延长光照时间也不能产生紫外吸收光谱和荧光光谱的的任何变化。430nm 的紫外光照射 2min 能够使 NNCD 和 NN 的紫外吸收光谱和荧光光谱复原，反复的光照实验也证明了该目标化合物有良好的可逆性。

NNCD 的这种紫外和荧光光谱的变化有助于其在分子逻辑门和信息存储方面的应用研究。荧光信号的变化(蓝光在 395nm 和绿光在 520nm)可以分别作为“0”状态和“1”状态，所以“0”状态和“1”状态的变化可以通过光学刺激来产生。同时荧光信号作为光学输出信号非常容易检测，并能同时表明该分子算盘的运动。

综上所述，我们合成了全光学信号的不对称分子算盘，有希望在分子逻辑门和信息存储方面得到应用。

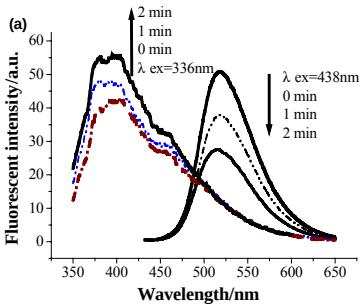

图 5a 化合物 NNCD 光照前后的荧光光谱

Fig.5a The fluorescence spectra of [2]rotaxane NNCD in DMF solution (10^{-5} mol/L) at 25℃ after irradiation with UV light 360nm

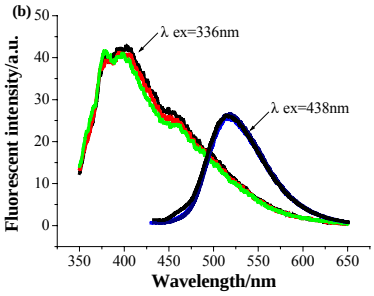

图 5b 化合物 NN 光照前后的荧光光谱

Fig.5b The fluorescence spectra of dumbbell NNin DMF solution (10^{-5} mol/L) at 25℃ afterirradiation with UV light 360nm

参考文献

[1] V Balzani, A Credi, F M Raymo, J F Stoddart et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39: 3348~3391.
[2] S A Nepogodiev, J F Stoddart et al. Chem. Rev., 1998, 98: 1959~1976.
[3] C A Stanier, M J O'Connell, W Clegg et al. Chem. Comm., 2001: 493~494.
[4] M R Craig, M G Hutching, H L Anderson et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40: 1071~1074.
[5] T Hoshino, M Miyachi, A Harada et al. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 9876~9877.
[6] H Murakami, K Kotoo, M Kunitake et al. J. Am. Chem. Soc., 1997, 119: 7605~7606.
[7] Q C Wang, D H Qu, J Ren et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43: 2661~2665.
[8] D H Qu, Q C Wang, J Ren et al. Org. Lett, 2004, 6: 2085~2088.