

3-巯基异丁酸衍生物对碲化镉量子点水相合成的影响

马锴果 方坦 白金义 郭海清*

(北京大学化学与分子工程学院, 稀土材料化学与应用国家重点实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

Effects of Derivatives of 3-Mercaptoisobutyric Acid on the Aqueous Synthesis of CdTe Quantum Dots

MA Kai-Guo FANG Tan BAI Jin-Yi GUO Hai-Qing*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

*Corresponding author. Email: guohq@pku.edu.cn; Tel: +86-10-62755702.

试剂和仪器

α -甲基丙烯酸(分析纯), 北京益利精细化学品有限公司. 氯化亚砷(分析纯), 西陇化工股份有限公司. 甘氨酸(生物试剂), 北京益利精细化学品有限公司. 3-氨基丙酸(生物试剂), 上海试剂三厂. 天冬氨酸(生物试剂)和硫代乙酸(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司.

核磁采用 Mercury Plus 型 Varian-300 核磁共振谱仪, Varian 公司(美国)和 AVANCE III 型 Bruker 400MHz 核磁共振谱仪, BRUKER 公司(瑞士)进行表征.

MIBA 的氨基酸衍生物的合成及表征

1. 甲基丙烯酰氯

向三口瓶中加入 43.045 g (0.509 mol) 的 α -甲基丙烯酸和 1.5282 g (0.0154 mol) 的氯化亚铜,此时三口瓶中出现浑浊. 架上冷凝管和恒压滴液漏斗, 保持体系密闭良好, 向恒压滴液漏斗中加入 91.00 g (0.765 mol) 的亚硫酸氯, 在 25°C 下缓慢将亚硫酸氯滴加到单口瓶中, 溶液缓慢变为棕褐色浑浊. 滴加完毕后, 升温至回流温度(约 75°C), 反应 1 小时后停止, 继续反应溶液仍为棕褐色浑浊. 将反应溶液移至 100 mL 单口瓶中. 常压蒸馏出产品, 产率为 50%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 2.02 (q, 6H), 6.05 (q, 1H), 6.52(q, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 18.54, 133.50, 140.58, 168.81.

2. 甲基丙烯酰基甘氨酸

将 1.6833 g(42 mmol)的 NaOH 溶于 15.0 mL 的水中, 分成 7.5 mL 的两份, 一份 7.5 mL 的氢氧化钠溶液溶解 1.5047 g (20 mmol) 的甘氨酸, 并用冰水浴冷却至 0°C. 在三口瓶上分别放上两只恒压滴液漏斗. 将剩余的另一半 7.5 mL 氢氧化钠溶液倒入恒压滴液漏斗中. 另一只恒压滴液漏斗中加入 3.0 mL 二氯甲烷和 2.3277 g 的甲基丙烯酰氯. 同时打开两只漏斗缓慢逐滴地向三口瓶中滴加两种溶液. 滴加完毕后, 继续在 5°C 下反应 1 小时. 反应结束后, 在 20°C 下旋蒸除去二氯甲烷. 用乙醚和正己烷萃取两次后, 用浓盐酸调 pH=2, 溶液出现浑浊. 用乙酸乙酯每次 50 mL 萃取 5 次. 加入乙酸乙酯后出现大量的絮状沉淀, 水相中出现浑浊. 分出絮状沉淀, 油相用无水硫酸镁干燥. 过滤除去硫酸镁, 旋蒸的白色结晶状固体. 用乙酸乙酯重结晶, 产率 40%. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, ppm) 1.85 (s, 3H), 3.76 (t, 2H), 5.38(t, 1H), 5.71(t, 3H), 8.28(t, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, ppm) 18.30, 40.65,

119.46, 139.42, 167.60, 170.97.

3. 3-乙酰硫基异丁酰基甘氨酸

在三口瓶中加入甲基丙烯酰基甘氨酸(0.50 g, 3.49 mmol)、无水四氢呋喃(30 mL)和硫代乙酸(0.53 g, 6.97 mmol), 回流过夜. 旋转蒸发除去四氢呋喃, 真空干燥过夜, 得到粗品. 粗品未经纯化, 直接用于后续反应.

4. 3-巯基异丁酰基甘氨酸(MIBGly)

在三口瓶中加入粗品 3-乙酰硫基异丁酰基甘氨酸(0.7618 g, 3.47 mmol)、去离子水(10 mL)和浓氨水(10 mL), 搅拌至澄清, 室温继续反应 30 min. 加入浓盐酸酸化至 pH=2 后, 用乙酸乙酯(6×50 mL)萃取, 有机相用无水硫酸镁干燥过夜. 旋转蒸发除去溶剂得到白色固体(粗品). 粗品用乙酸乙酯重结晶, 得到 0.34 g 白色粉末状固体, 产率 60%. $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , ppm) 1.20 (d, 3H), 2.68 (m, 3H), 4.01 (d, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , ppm) 16.38, 26.94, 41.02, 44.11, 173.31, 178.56.

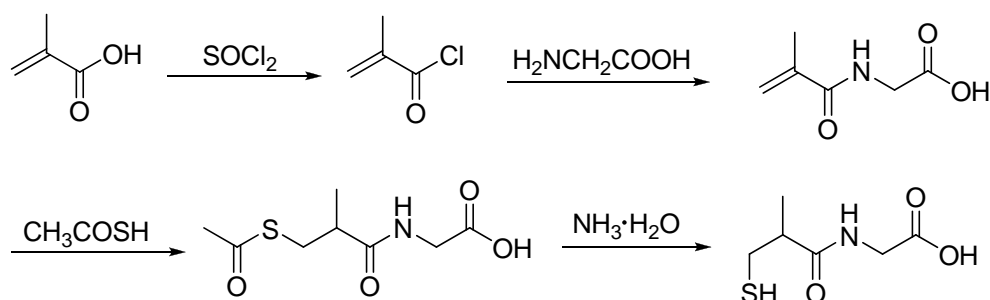


图 1 3-巯基异丁酰基甘氨酸(MIBGly)的合成路线

Fig.1 Synthetic route for 3-mercaptoisobutoylglycine (MIBGly)

3-巯基异丁酰基-3-氨基丙酸(MIBAPA)和 3-巯基异丁酰基天冬氨酸(MIBAsp)

可参考上述方法合成, 合成时分别采用 3-氨基丙酸和天冬氨酸. 对于 MIBAsp, $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -acetone, ppm) 1.17 (q, 3H), 1.78 (t, 0.5H), 1.86 (t, 0.5H), 2.50 (m, 1H), 2.64 (m, 1H), 2.79 (m, 1H), 2.90 (t, 2H), 4.82 (m, 1H), 7.54 (b, 1H), 11.40 (2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -acetone, ppm) 17.43, 17.46, 28.51, 28.57, 36.38, 36.56, 45.05, 49.49, 49.58, 172.25, 172.42, 175.23. 对于 MIBAPA, $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -acetone, ppm) 1.41 (d, 3H), 1.72 (t, 1H), 2.53 (m 3.5H), 2.73 (m, 1.5H), 3.45 (m, 2H) 7.26 (b, 1H), 10.79 (1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -acetone, ppm) 17.70, 28.52, 34.49, 35.75, 35.87, 45.19, 45.24, 173.28, 174.93, 175.02.