

人工合成受体的阴离子识别研究(IV)

含有酚羟基化合物的设计合成及阴离子识别研究

魏太保 王 军 张有明*

(西北师范大学化学化工学院, 甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070)

关键词: 主体; 酚羟基; 识别

中图分类号: O613

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)12-2212-05

Anion Recognition Properties of Synthesized Receptors(IV) Synthesis and Anion Recognition Properties of Receptors with Phenolic Hydroxy Groups

WEI Tai-Bao WANG Jun ZHANG You-Ming*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Gansu Key Laboratory of Polymer Materials,
Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract: Novel azine based receptors with phenolic hydroxyl groups have been synthesized and characterized. A remarkable color change was observed from ^1H NMR and UV-Vis titrations upon the addition of fluoride ions to the solution of receptors in DMSO. The addition of chloride, bromide and iodide to the receptors did not induce any change. The UV-Vis data indicate that a 1:1 stoichiometry complex is formed between receptors and F^- . ^1H NMR titrations and solvation effect confirmed hydrogen interaction between the receptors and anion. Hence, the receptors bearing phenolic hydroxyl groups can act as fluoride ion sensors even in the presence of other halide ions.

Key words: receptor; phenolic hydroxy group; anion recognition

阴离子主体分子的设计合成越来越受到科学家的重视,尤其是近年来利用氢键的非共价作用而选择识别阴离子的研究得到了很快的发展。许多氢键供体已经成功地应用在阴离子识别中,如酰胺^[1]、硫脲^[2]及吡咯大环^[3]化合物等。酚羟基作为阴离子识别主体的研究相对较少,但近年来同样受到了人们的关注^[4]。在诸多阴离子之中,由于氟离子在许多疾病和环境科学中的特殊作用而显得尤其重要,但是能够识别氟离子的简单电中性主体分子仍然较

少^[5]。因此设计合成既简单又对氟离子具有高效选择性识别的电中性主体分子就显得格外重要。有鉴于此,作为我们研究硫脲及超分子化合物的合成、识别性能等工作的一部分^[6],我们用简单的方法合成了 4 种新型的阴离子主体分子——芳香醛吡啶。研究表明,在该类主体分子中除了不含酚羟基的苯甲醛吡啶外,其他 3 种主体分子均对 F^- 有很好的选择性识别作用。当加入 F^- 时,该类主体分子的紫外-可见吸收光谱、 ^1H NMR 及溶液颜色均发生了显著

收稿日期:2006-03-13。收修改稿日期:2006-09-25。

国家自然科学基金(No.20371040,20671077);教育部科学技术研究重点项目(No.205161);甘肃省自然科学基金及中青年科技基金(No.3ZS061-A25-027,3YS051-A25-01)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhangwnu@126.com; Tel: 0931-7971216

第一作者: 魏太保,男,41岁,教授;研究方向:超分子化学。

的变化,从而实现了 F⁻ 的裸眼检测。根据实验结果,不难发现,苯环上羟基的位置以及取代基对阴离子的识别有着明显的影响,即共轭体系越大识别效果越好、两个酚羟基间的空间距离越近识别效果越好。通过 ¹H NMR 滴定以及质子溶剂效应实验,能够进一步证明阴离子同主体分子之间以氢键相结合。根据紫外-可见吸收光谱、¹H NMR 图谱提出了主体分子与阴离子之间的可能配位模式。此类主体分子可将阴阳离子的协同配位或竞争配位作用于一体,有望成为阴离子识别探针,进一步拓展其应用范围。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent-8453 紫外-可见吸收光谱仪 (1 cm 石英比色池); PE-2400 CHN 型元素分析仪; FTIR 型红外光谱仪 (KBr 压片); Mercury plus-400, varian 型核磁共振仪。X-4 数字显示显微熔点仪 (温度计未校正)。

四丁基卤化铵 (南京天尊泽众化学有限公司)。所用阴离子均为其四丁基铵盐。溶剂均为二甲基亚砜 (DMSO, 分析纯)。其余均为分析纯试剂。

1.2 主体分子的合成及表征

根据文献报道^[7],将相应的 0.01 mol 芳香醛溶于 10 mL 无水乙醇,室温下加入含 5 mmol 水合肼 (85%) 的 10 mL 乙醇溶液,用浓盐酸做催化剂,3 min 后有淡黄色沉淀出现,2 h 后停止反应。用无水乙醇和二甲基甲酰胺重结晶得到产物 **1**、**2**、**3**、**4**。主体分子结构示意图见 Scheme 1。表征结果如下:

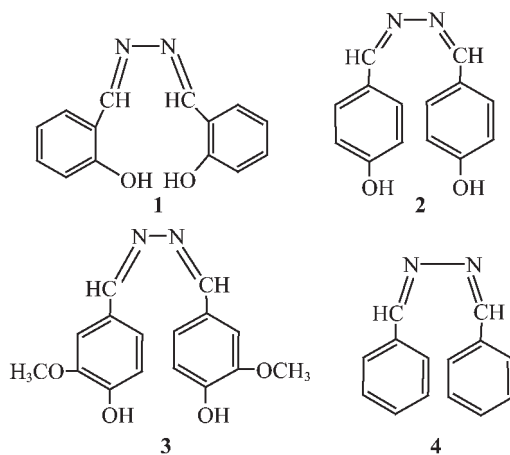
1: 橙红色针状晶体,产率:81%; m.p. 219~220 °C; IR (cm⁻¹): 3 343 (-OH), 1 620 (-CH=N-); ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) δ: 11.16 (s, 1H, OH), 9.02 (s, 1H, CH), 6.96~7.72 (m, 4H, ArH)。Anal. Calcd for C₁₄H₁₂N₂O₂ (%): C: 69.99, H: 5.03, N: 11.66; found (%): C: 69.91, H: 4.87, N: 11.48。

2: 橙色针状晶体,产率:87%; m.p. 285~586 °C; IR (cm⁻¹): 3 335 (-OH), 1 590 (-CH=N-); ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) δ: 10.09 (s, 1H, OH), 8.56 (s, 1H, CH), 6.85~7.71 (m, 4H, ArH)。Anal. Calcd for C₁₄H₁₂N₂O₂ (%): C: 69.99, H: 5.03, N: 11.66; found (%): C: 69.86, H: 4.92, N: 11.51。

3: 黄色晶体,产率:91%; m.p. 179~181 °C; IR (cm⁻¹): 3 478 (-OH), 1 599 (-CH=N-); ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) δ: 9.73 (s, 1H, OH), 8.59 (s, 1H, CH), 6.88~7.47

(m, 3H, ArH), 3.84 (s, 3H, CH₃O)。Anal. Calcd for C₁₆H₁₆N₂O₄ (%): C: 63.99, H: 5.37, N: 9.33; found (%): C: 63.81, H: 5.29, N: 9.23。

4: 黄色针状晶体,产率:79%; m.p. 93~94 °C; IR (cm⁻¹): 1 608 (-CH=N-); ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) δ: 8.87 (s, 1H, CH), 7.05~7.93 (m, 5H, ArH)。Anal. Calcd for C₁₄H₁₂N₂ (%): C: 80.74, H: 5.81, N: 13.45; found (%): C: 80.63, H: 5.69, N: 13.27。



Scheme 1 Structure of host compounds

1.3 紫外-可见(UV-Vis)光谱滴定

分别移取 1 mL 主体分子 **1**、**2**、**3**、**4** 的 DMSO 的无色溶液 (2.0×10^{-4} mol·L⁻¹) 于一系列 10 mL 的比色管中,在相应的比色管中分别加入 1 mL F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻ 阴离子的四丁基铵盐的 DMSO 的溶液 (0.01 mol·L⁻¹),用 DMSO 稀释至刻度,使各种阴离子浓度为主体浓度的 50 倍,混合均匀后放置过夜,于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱 (DMSO 作参比)。

分别移取 2 mL **1**、**2**、**3** 的 DMSO 溶液 (2.0×10^{-5} mol·L⁻¹) 于石英池中,用累积加样法逐渐加入 F⁻ 的 DMSO 的溶液 (1.0×10^{-1} mol·L⁻¹),于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱 (DMSO 作参比)。

利用 Job 法测定主体分子与阴离子的配位比。在 10 mL 的比色管中,使主客体分子的总浓度保持恒定 (2.0×10^{-5} mol·L⁻¹),分别改变主体分子与客体的物质的量分数,以未加入客体的主体溶液作参比,一一对应,于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱。

1.4 核磁共振实验

取 3 支核磁管,分别加入主体 **1**、**2**、**3** 的 DMSO-d₆ 溶液,浓度均为 2.0×10^{-2} mol·L⁻¹,测其核磁共振氢谱,然后在 **1**、**2**、**3** 的核磁管中加入等体积的客体 F⁻ 的四丁基铵盐的 DMSO-d₆ 溶液 (1.0×10^{-2} mol·L⁻¹),静置过夜,于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱。

1.5 溶剂化效应

以主体分子 **1** 为例, 于一系列 10 mL 的比色管中配制 F⁻ 浓度为其 50 倍的 DMSO 溶液, 分别加入质子性溶剂乙醇, 使其浓度逐渐增大, 用 DMSO 稀释至刻度, 混合均匀后静置过夜, 于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见吸收光谱滴定

在不加阴离子时, 由于主体分子 **1** 存在互变异构而出现 2 个吸收峰, 分别为 296 nm、354 nm, 而 **2**、**3** 只有 1 个最大吸收峰分别为 355 nm、358 nm。当在主体分子 **1**、**2**、**3** 的 DMSO 溶液中加入卤素离子的四丁基铵盐溶液时, 只有 F⁻ 存在的溶液颜色和紫外吸收光谱有明显的变化, 并随着阴离子浓度的增大而加深, 从而达到裸眼识别的效果。即便是在其他卤素离子存在的条件下, 同样能够选择性识别 F⁻ 离子, 而其他卤素离子不能引起任何变化。如图 1 (以主体分子 **1** 为例)。

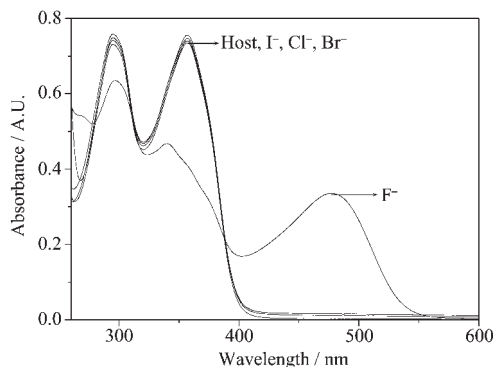


图 1 主体分子 **1** 与不同的卤素离子的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of **1** (2×10^{-5}) in DMSO after the addition of 50 equiv. of representative anions

当加入阴离子 F⁻ 时, 主体分子 **1** 在 296 nm 处的吸收峰随 F⁻ 离子浓度的增加而逐渐减小, 并有红移现象, 红移至 298 nm。354 nm 处的吸收峰同样随 F⁻ 离子浓度的增加而逐渐减小, 并有蓝移现象, 蓝移至 336 nm。同时 465 nm 处出现了一组新的吸收峰, 此峰为阴离子与主体分子之间形成新的配合物的吸收峰, 峰值随 F⁻ 离子浓度的增加而增大。与此同时, 在 387 nm 处出现了 1 个等吸收点, 说明有稳定的配合物生成。在加入其他卤素离子时没有发现同样的现象。在化合物 **2**、**3** 的主体分子溶液中加入 F⁻ 时, 能够发现上面相似的现象, 见图 2。由此可见, 主体分子 **1**、**2**、**3** 对 F⁻ 有很好的选择性识别作用而对

其他卤素离子没有作用, 这主要是因为 F⁻ 较其他卤素离子具有较小的离子半径、较强的碱性, 因而具有较强的形成氢键的能力。值得一提的是, 在大量其他卤素离子存在的条件下, 主体分子同样能够选择性识别 F⁻, 通过比色法或紫外可见吸收光谱的变化即可区别 F⁻ 和其他卤素离子, 所以该方法有利于生物体系中 F⁻ 的识别研究。

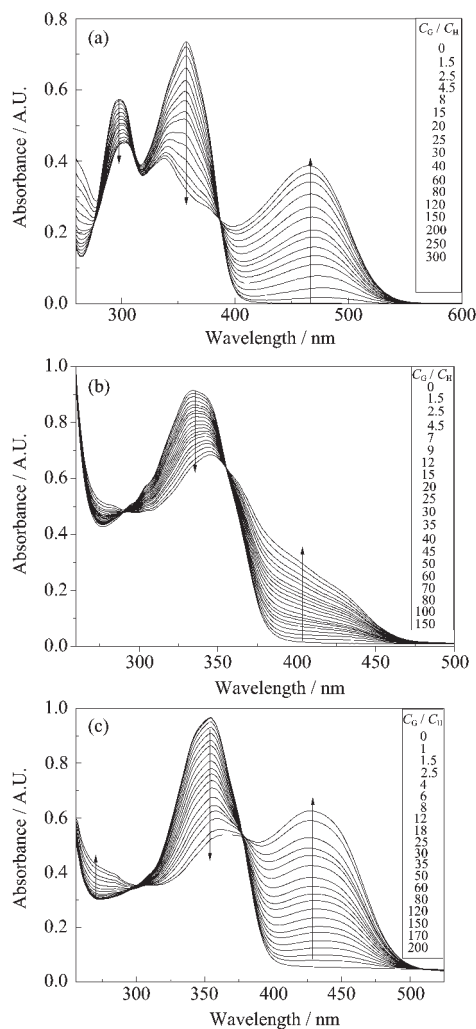
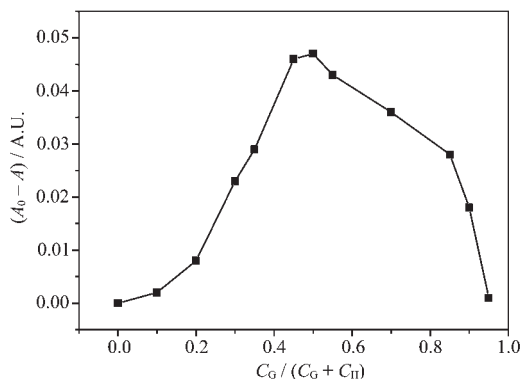


图 2 主体分子 **1**(a)、**2**(b)、**3**(c) 的二甲基亚砷溶液在 F⁻ 存在时的紫外吸收光谱

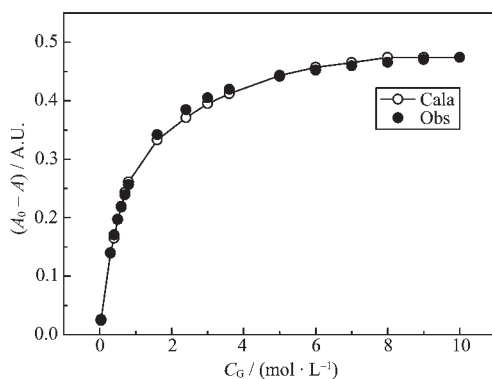
Fig.2 UV-Vis spectra of **1**(a), **2**(b), **3**(c) (2×10^{-5} mol·L⁻¹) in DMSO after the addition of fluoride anion

在化合物 **4** 的 DMSO 溶液中加入卤素离子时, 几乎没有引起变化。与其他主体分子相比, 化合物 **1**、**2**、**3** 均含有酚羟基而化合物 **4** 却没有, 这就充分说明主客体之间是以氢键维系, 能够选择性识别 F⁻ 主要是由于酚羟基提供了形成氢键的位点, 而 CH 质子并没有参与成键。此结论同样可以由主体分子的 ¹H NMR 滴定实验说明。

由主体分子 **1** 与 F^- 的 Job 曲线(图 3)可以看出, 365 nm 处吸光度最大值对应的客体物质的量分数为 0.5, 说明主体分子与阴离子之间形成了 1:1 的稳定配合物。其他 2 种主体分子与 F^- 的实验结果与 **1** 相似。经最小二乘法曲线拟合程序^[8]计算可知 3 种主体分子与 F^- 的配位常数 K_s 及相关系数 R (表 1), 并以主体分子 **1** 为例, 做出其与 F^- 的工作曲线拟合图(图 4)。

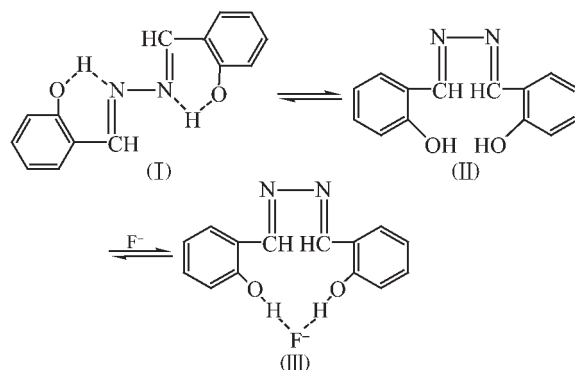
图 3 主体分子 **1** 与 F^- 的 Job 曲线Fig.3 Job plot of **1** and F^- at a total concentration of $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表 1 主体分子与 F^- 离子的配位常数及相关系数Table 1 Association constants and correlation coefficients between the hosts and F^- in DMSO

Receptor	$K_s / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	R
1	1 270	0.998 87
2	1 000	0.998 18
3	3 290	0.996 22

图 4 主体分子 **1** 与 F^- 的拟合曲线Fig.4 Plot of the absorbance at 465 nm vs equivalents of F^- in DMSO

经计算得知, 此 3 种主体分子随苯环上取代基以及酚羟基位置的不同而对 F^- 的选择性识别能力不一样, 其识别能力的大小顺序为: **3** > **1** > **2**。主体 **3** 具有较好的识别能力是由于甲氧基与苯环之间的

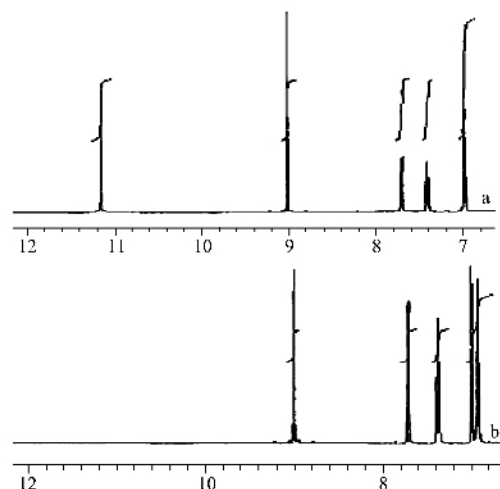
$p \sim \pi$ 共轭效应所致, 而主体分子 **2** 较 **1** 中的 2 个羟基空间距离较远, 从而降低了形成氢键的能力。在主体分子 **1** 中存在 *S*-顺(II)*S*-反(I)异构, 反式中存在分子内的氢键, 当加入较低倍数的 F^- (<300 倍) 时, 由于 2 个羟基与 F^- 能够形成两重氢键而形成 1:1 的主-客体配合物, 平衡将向右移动。由此推断可能的识别模式如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Proposed mechanism for the complexation of the receptors with the fluoride anion

2.2 识别机理探讨

主体分子与客体阴离子 F^- 共存时 DMSO 溶液显深黄色。以主体分子 **1** 为例, 若向其中逐渐加入质子性溶剂乙醇, 结果发现随乙醇浓度的增大溶液颜色逐渐退去, 吸收峰逐渐变为未加入阴离子时的状态。这是因为乙醇分子与阴离子竞争主体分子中酚羟基提供的氢键结合位点所致^[9], 说明了阴离子



(a) ^1H NMR spectra of receptor **1** ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in the absence of F^- ; (b) ^1H NMR spectra of receptor **1** ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) after the addition of 1 equiv. of F^-

图 5 DMSO- d_6 中受体分子 **1** 在 F^- 存在时的 ^1H NMR 谱
Fig.5 ^1H NMR of receptor **1** in the absence and presence fluoride anion in DMSO- d_6

与主体分子间的氢键作用本质。

为了进一步阐明主体分子与阴离子间的氢键作用,进行了 ^1H NMR 滴定实验。化合物 **1** 在 $\text{DMSO}-d_6$ 作溶剂时,其 OH 质子和 CH 质子的化学位移分别为 δ 11.16 和 δ 9.02。当加入等物质的量的 F 的四丁基铵盐后,OH 质子峰消失而 CH 质子峰向高场位移至 δ 9.00,并且峰形变宽,积分面积减小,同时苯环上芳香质子的化学位移也向高场发生微小移动。这是因为主体分子通过氢键与阴离子形成 1:1 的主-客体配合物,增强了主体分子中电子供体的供电子能力,进一步促进了分子内的电荷转移 (Intramolecular charge transfer),致使苯环上的电子密度增大,芳香质子的化学位移向高场移动,见图 5。主体分子 **2,3**,当加入 F 能够发现相似的现象。

3 结 论

本文通过简单的方法合成了 3 种能选择性识别 F 的新型主体。考察了其对卤素离子的识别作用。结果发现只有 F 能使溶液由无色变为黄色,因此可以通过肉眼检测 F 的存在而且其他卤素离子的存在对 F 的肉眼检测不产生干扰。通过对比可以知道此类主体分子以酚羟基为桥梁,通过氢键作用与阴离子形成 1:1 的主-客体配合物, ^1H NMR 滴定以及质子溶剂效应实验进一步证实了主体分子与阴离子间的氢键作用本质。实验发现共轭体系的大小以及羟基位置与识别能力大小有关,因此可以通过增大其共轭体系的大小而改变它们识别性能。

参考文献:

- [1] (a) Saravanakumar D, Sengottuvelan N, Kandaswamy M, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2005**, **46**(39):7255~7258
(b) LU H Y, XU W, ZHANG D Q, et al. *Org. Lett.*, **2005**, **7**(21):4629~4632
- [2] (a) GE Yun(戈云), LIU Li(刘莉), WANG Yun-Yan(王云艳), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2005**, **63**(6): 533~537
(b) Gunnlaugsson T, Kruger P E, Jensen P, et al. *J. Org. Chem.*, **2005**, **70**(26):10875~10878
- [3] Camiolo S, Gale P A, Hursthouse M B, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2002**, **43**(39):6995~6996
- [4] (a) Kondo S, Suzuki T, Toyama T, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, **78**:1348~1350
(b) Kondo S, Suzuki T, Yano Y. *Tetrahedron Lett.*, **2002**, **43**(39):7059~7061
(c) Tong H, Zhou G, Wang L X, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2003**, **44**(1):131~134
(d) WU Fang-Ying(吴芳英), TAN Xiao-Fang(谭晓芳), HU Mei-Hua(胡美华), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2004**, **62**(15):1451~1454
(e) WU Fang-Ying(吴芳英), TAN Xiao-Fang(谭晓芳), CAI Hong-Hui(蔡红辉), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2005**, **63**(4):307~311
- [5] (a) Shionoya M, Furuta H, Lynch V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**(17):5714~5722
(b) Black C B, Andrioletti B, Try A C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**:10438~10439
- [6] (a) ZHANG You-Ming(张有明), LIN Qi(林奇), WEI Tai-Bao(魏太保). *Zhongguo Kexue B(Science in China. Ser. B)*, **2004**, **34**(2):154~159
(b) ZHANG You-Ming(张有明), WEI Tai-Bao(魏太保), PENG Xiao-Xia(彭小霞), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(9):975~978
(c) ZHANG You-Ming(张有明), WEI Tai-Bao(魏太保). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(9):921~923
(d) LIN Qi(林奇), ZHANG You-Ming(张有明), WEI Tai-Bao(魏太保), et al. *Youji Huaxue(J. Org. Chem.)*, **2005**, **25**(3):290~294
(e) ZHANG You-Ming(张有明), PENG Xiao-Xia(彭小霞), WEI Tai-Bao(魏太保), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(8):773~776
- [7] (a) Jain M P, Kumer S. *Talanta*, **1978**, **26**:909~910
(b) Wei T B, Lin Q, Zhang Y M, et al. *Synth. Commun.*, **2004**, **34**:2205~2213
- [8] Liu Y, Li B, Han B H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1999**, **2**(3):563~568
- [9] (a) Lee D H, Lee K H, Lee H Y. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, **42**(32):5447~5449
(b) ZHANG You-Ming(张有明), XU Wei-Xia(徐维霞), LI Man-Lin(李满林), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(12):1815~1820
(c) WU Fang-Ying(吴芳英), HU Mei-Hua(胡美华), TAN Xiao-Fang(谭晓芳), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2005**, **26**(8):1415~1418