

酰肼类化合物的合成和阴离子识别研究

任海仙^{1,2} 唐 静¹ 魏太保¹ 张有明^{*,1}

(¹ 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)

(² 山西忻州师范学院化学系, 忻州 034000)

摘要: 本文设计合成了 3 种新型的酰肼类受体分子。利用紫外-可见吸收光谱及 ¹H NMR 考察了其 F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、CH₃COO⁻、HSO₄⁻、NO₃⁻ 等阴离子的作用。结果表明, 该类受体分子能较好地识别阴离子 F⁻ 和 CH₃COO⁻, 在 DMSO 溶液中主客体之间形成氢键加合物。尤其对于受体 **3** (间苯双对硝基苯氧乙酰肼), 加入 F⁻ 和 CH₃COO⁻ 时, 溶液颜色有明显变化, 受体 **3** 对这两种阴离子可实现肉眼识别。

关键词: 阴离子识别; 酰肼; 紫外-可见吸收光谱

中图分类号: O613.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)11-1907-05

Aryloxyacetyl Hydrazone Receptors: Synthesis and Anion Recognition Properties

REN Hai-Xian^{1,2} TANG Jing¹ WEI Tai-Bao¹ ZHANG You-Ming^{*,1}

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Gansu Key Laboratory of Polymer Materials,
Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

(² Xinzhou Teacher College Department of Chemistry, Xinzhou, Shanxi 034000)

Abstract: The synthesis, UV-Vis and ¹H NMR studies of aryloxyacetyl hydrazone colorimetric sensors for anions are presented. These sensors can recognize anions through hydrogen binding even in competitive DMSO solutions, especially, the receptor **3** (1,3-benzylidi(*p*-nitro-methylphenyloxy)acetylhydrazone) gives rise to large color change that are clearly visible to the naked eye at the presence of F⁻ and CH₃COO⁻. The results indicate that receptors **1**, **2** and **3** complex with anions such as F⁻, CH₃COO⁻ by multiple hydrogen bonding interactions.

Key words: anion recognition; UV-Vis absorption spectra; aryloxyacetyl hydrazone

随着生物学、医药科学、催化化学以及环境科学的发展, 阴离子在这些领域扮演的角色越来越重要, 如何检测、分离和识别阴离子的研究愈加引起人们的广泛关注^[1]。因此设计和合成生物学、医学和环境科学中重要阴离子的非共价键合和识别的受体分子已成为当今超分子化学十分活跃的研究领域^[2]。

“钳形”人工受体是新近开拓的颇为引人注目的受体类型之一。这类受体不仅结构上具有相当于天然受体的空腔, 且可根据需要设计成不同大小、

不同种类的官能化的受体。通过在裂穴内的进一步化学修饰, 即可提供一个与底物恰当互补的微环境^[3,4]。

研究表明, 酰胺、胺、硫脲、脲、胍、吡咯和酚羟基等作为氢键供体已被广泛应用于阴离子受体的设计中。酰肼的 N-H 也有一定的酸性, 而用于阴离子识别的酰肼类分子钳受体还未见报道。作为我们研究超分子化合物的合成、识别性能等工作的一部分^[5-9], 本工作设计了一类双酰肼的显色分子钳受体, 并利用紫外光谱滴定法考察了其对于阴离子的识

收稿日期: 2007-07-02。收修改稿日期: 2007-09-11。

国家自然科学基金资助项目(No.20671077)、甘肃省自然科学基金资助项目(No.3ZS061-A25-027)。

*通讯联系人。E-mail: zhangwnu@126.com

第一作者: 任海仙, 女, 27 岁, 助教; 研究方向: 精细有机合成和超分子化学研究。

别性能,测定了客体与阴离子加合物的结合常数。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

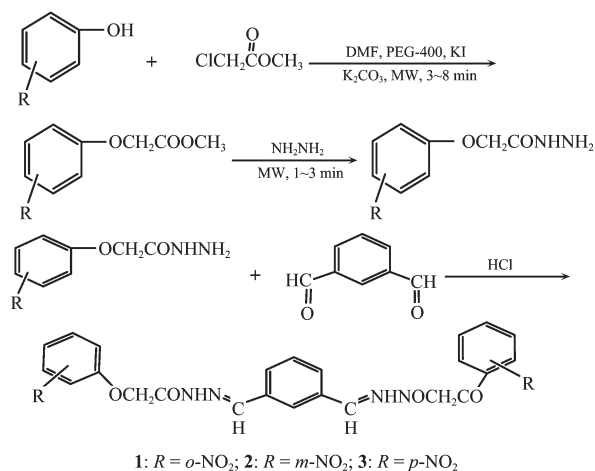
Agilent-8453 紫外-可见吸收光谱仪 (1 cm 石英液池); PE-2400 CHN 型元素分析仪; FTIR 型红外光谱仪 (KBr 压片); Mercury plus-400, varian 型核磁共振仪; HP_5988 型质谱仪; X-4 数字显示显微熔点测定仪 (温度计未校正)。

四丁基卤化铵 (南京天尊泽众化学有限公司)、四丁基醋酸铵及其他四丁基铵盐由 25% 四丁基氢氧化铵水溶液和相应的酸中和而成,产物在 P_2O_5 干燥器内干燥。所用阴离子均为其四丁基铵盐。溶剂均为二甲基亚砜 (分析纯)。其余均为分析纯试剂。

1.2 受体分子的合成与表征

将 1 mmol 苯酚溶解在 DMF 中,向其中加入等物质的量的氯乙酸甲酯,然后加入适量的 KI 和 K_2CO_3 (质量均为苯酚质量的一半左右),再加入数滴 PEG-400。间歇式微波加热 (功率为 200 W),反应累计 4 min 后,冷至室温,加乙醇 10 mL,振荡抽滤,加 1 mmol 水合肼,微波辐射 4 min (功率为 500 W),冷至室温,置于冰箱中,结晶后抽滤烘干即可^[10]。

将中间体与间苯二甲醛按 2:1 的物质的量比溶解在 40~50 °C 的无水乙醇中,滴加适量的浓盐酸,在常温下搅拌 2~3 h,静置,过滤,将滤饼用无水乙醇洗涤即得目标受体。



图式 1 受体的合成路线

Scheme 1 Synthesis route of receptors

1: Yield: 70%; m.p.: 246~247 °C; 1H NMR: 5.4 (4H, O-CH₂), 4.868 (2H, N=C-H), 11.79 (2H, -NH), 7.1~8.8 (12H, Ar); ^{13}C NMR: 168.15, 180.15, 163.6, 114.84~

147.09, 65.5~66.8; IR: 3 190.57 (N-H), 2 977.49 (N=C-H), 1 681.90 (C=O), 1 608.17 (C=N); Anal. Calcd. for $C_{24}H_{20}N_6O_8$ (%): C: 55.39, H: 3.87, N: 16.15, O: 24.59; Found(%): C: 55.4, H: 3.89, N: 16.13, O: 24.54; MS (FAB), m/z : 180, 131。

2: Yield: 72%; m.p.: 249~251 °C; 1H NMR: 4.88~5.37 (4H, O-CH₂), 3.358 (2H, N=C-H), 11.75~11.78 (2H, -NH), 7.43~8.4 (12H, Ar); ^{13}C NMR: 168.05, 179.15, 163.73, 115.63~148.6, 65.3~66.7; IR: 3 185.24 (N-H), 2 974.24 (N=C-H), 1 685.78 (C=O), 1 527.55 (C=N); Anal. Calcd. for $C_{24}H_{20}N_6O_8$ (%): C: 55.39, H: 3.87, N: 16.15, O: 24.59; Found(%): C: 55.42, H: 3.87, N: 16.15, O: 24.52; MS (FAB), m/z : 180, 131。

3: Yield: 77%; m.p.: 277~280 °C; 1H NMR: 4.89~5.38 (4H, O-CH₂), 3.372 (2H, N=C-H), 11.76~11.8 (2H, -NH), 7.14~8.37 (12H, Ar); ^{13}C NMR: 168.2, 163.5, 115.14~147.39, 65.4~66.6; IR: 3 263.28 (N-H), 2 926.73 (N=C-H), 1 702.64 (C=O), 1 593.12 (C=N); Anal. Calcd. for $C_{24}H_{20}N_6O_8$ (%): C: 55.39, H: 3.87, N: 16.15, O: 24.59; Found(%): C: 55.38, H: 3.91, N: 16.15, O: 24.52; MS (FAB), m/z : 180, 131。

1.3 紫外-可见(UV-Vis)光谱滴定

分别移取 1 mL 受体 1、2、3 的 DMSO 溶液 ($2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 于一系列 10 mL 容量瓶中,溶液均无色。分别加入 1 mL F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CH_3COO^- 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 阴离子的四丁基铵盐的 DMSO 溶液 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),用 DMSO 稀释至刻度,使各种阴离子浓度为受体浓度的 50 倍,混合均匀后静置过夜,于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱(DMSO 作参比)。

分别移取 3 mL 受体 1、2、3 的 DMSO 溶液 ($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 于石英比色皿中,用客体 (F^- 、 CH_3COO^-) 的四丁基铵盐的 DMSO 溶液 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别去滴定受体溶液,于 25 °C 追踪滴定过程中体系的紫外吸收光谱(DMSO 作参比)。

利用 Job 法测定受体分子与阴离子的结合比。使受体和客体分子的总浓度保持恒定 ($4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),分别改变受体与客体的物质的量分数,以未加客体的受体溶液作参比,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,分别加入受体 1、2、3 的 $DMSO-d_6$ 溶液,浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,测其核磁共振氢谱,然后在 1、2、3 的核磁管中分别加入等物质的量的

客体 F^- 、 CH_3COO^- 的四丁基铵盐, 静置过夜, 于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 分别测定其核磁共振氢谱。

1.5 溶剂化效应

以受体分子 **2** 为例, 于一系列 10 mL 的容量瓶中配置 F^- 浓度为其 50 倍的 DMSO 溶液, 分别加入质子性溶剂甲醇, 使其浓度逐渐增大, 用 DMSO 稀释至刻度, 混匀后静置过夜, 于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 测其紫外-可见吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 受体分子的结构分析

从 ^1H NMR 数据看, 受体 **1**、**2**、**3** 的酰肼 NH 化学位移值出现在较低场, 分别是 11.79 、 11.77 、 11.76 , 说明形成了分子内氢键; 从 IR 数据看, 受体 **1**、**2**、**3** 的酰肼 NH 的出峰位置分别在 3190.57 、 3185.24 、 3263.28 cm^{-1} , 都向低场位移 100 cm^{-1} 多, 也可说明形成了分子内氢键。紫外-可见(UV-Vis)光谱, 由于分子内电荷转移(ICT), 受体分子 **1**、**2**、**3** 分别在 287.50 、 286.0 和 292.00 nm 处有最大吸收峰。可以看出硝基在对位时, 有更为完美的共轭体系。受体可能的结构如图 1。

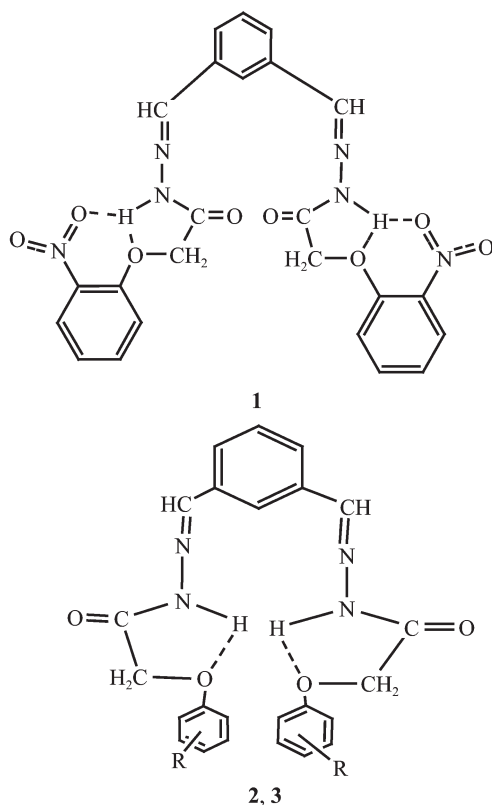


图 1 受体可能的结构

Fig.1 Possible structure of receptors

2.2 吸收光谱滴定

在受体分子 **1**、**2**、**3** 的 DMSO 溶液中加入 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 的四丁基铵盐的 DMSO 溶液时, 溶液颜色及吸收光谱均无明显变化, 说明此类受体分子对这几种阴离子没有明显作用, 而加入 F^- 、 CH_3COO^- 时, 溶液颜色及吸收光谱都有不同程度的变化, 说明此类受体分子对这 2 种阴离子有较好的选择性。

在受体分子 **1**、**2**、**3** 的 DMSO 溶液中。分别加入客体阴离子 F^- 、 CH_3COO^- 时均能引起受体分子吸收光谱的显著变化, 同时都使溶液颜色从无色立刻转变为有色, 并随阴离子浓度增大, 溶液颜色逐渐加深。

受体分子 **3**, 加入 F^- 时, 292 nm 处吸光度随 F^- 浓度增大而逐渐减小, 同时在 355.5 nm 处出现一组新的吸收峰, 此峰为受体分子与阴离子之间形成新的加合物的吸收峰, 峰值相应增大, 并发生红移(图 2)。表明受体分子与阴离子的结合进一步促进了分

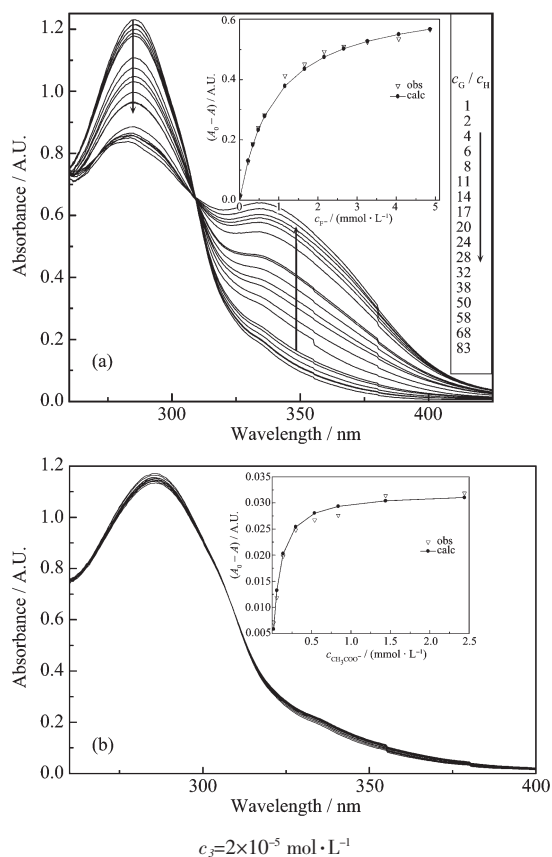


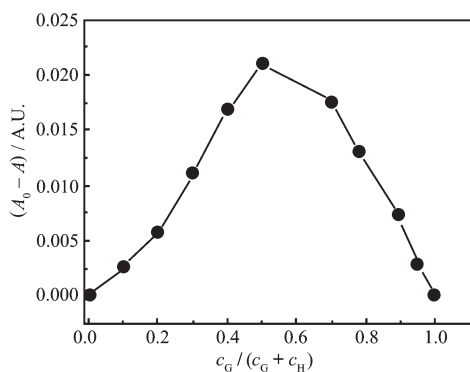
图 2 二甲基亚砜中 F^- (a)、 CH_3COO^- (b) 存在时受体 **3** 的吸收光谱

Fig.2 UV-Vis titration spectra of receptor **3** with F^- (a) and CH_3COO^- (b) in DMSO (298 K)

子内电荷转移的程度。同时可明显观察到在 315 nm 处有一个等吸收点,说明有稳定的超分子生成;加入 CH_3COO^- 时,292 nm 处吸光度随阴离子浓度增大而逐渐减小,在 323 nm 处出现一组新的吸收峰,峰值相应增大。在 316 nm 有一个等吸收点。加入 F^- 时,溶液颜色立刻由无色转变为暗红色,加入 CH_3COO^- 时,溶液颜色由无色转变为黄色。

从图 2 可以看出,受体 **3** 可以与 CH_3COO^- 形成较 F^- 更为稳定的氢键加合物(稳定常数分别为 $13\,700\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, $1\,127\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$)。同时, $3\text{CH}_3\text{COO}^-$ 超分子对紫外光谱较 3F^- 不敏感,因而 **3** 对 F^- 光度分析有较高的灵敏度。受体 **1** 和 **2** 对这 2 种阴离子的识别情况与 **3** 类似;并且客体阴离子 F^- 、 CH_3COO^- 均能使受体 **1,2** 的溶液颜色从无色转变为浅黄色,其显色效果较受体 **3** 弱。

通过作受体分子 **3** 与 F^- 的 Job 曲线可以看出(图 3), ΔA 最大值对应的客体物质的量分数为 0.5,说明受体分子与阴离子形成 1:1 的超分子化合物。其他 2 种受体分子与 2 种阴离子的实验结果与 **3** 类似。经最小二乘法曲线拟合程序计算^[1],可得出 3 种受体分子与 2 种阴离子的加合物形成常数 K_a 及相关系数 R 。将其列表 1。



c_G and c_H represent the concentration of the guest anion and the host respectively

图 3 受体分子 **3** 与 F^- 的 Job 曲线

Fig.3 Job plot of **3** and F^- at a total concentration of $4 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

经计算得出,此 3 种受体分子随苯环上硝基取代基位置变化,对 F^- 和 CH_3COO^- 的识别作用呈现出一定的规律性(表 1)。即受体分子对 F^- 的作用为 $3 > 1 > 2$ (见图 4a);受体分子对 CH_3COO^- 的作用为 $3 > 2 > 1$ (见图 4b)。这是因为苯环上硝基取代基为吸电子的间位定位基,分子中酰肼 NH 质子的酸性强弱顺序为 $3, 1 > 2$,主体形成氢键的能力一方面由 NH 质子

的酸性决定,同时也受空间位阻的影响。主体 **1** 形成图式 2 所示的特殊结构,在和阴离子作用时存在较大的空间位阻,尤其对于体积较大的 CH_3COO^- 受空间位阻的影响较大。同时受体分子 **1,2,3** 对 2 种阴离子的作用亦呈现出规律性,即 $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^-$ 。

表 1 受体分子与客体阴离子的加合物形成常数 $K_a(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$ 及相关系数 R

Table 1 Binding constants (K_a) for the 1:1 complexes between these hosts (**1**~**3**) with guests(F^- , CH_3COO^-) in DMSO at 298 K

Host	Guest	$K_a / (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	R
1	CH_3COO^-	7 450	0.991
	F^-	1 930	0.993 8
2	CH_3COO^-	13 700	0.991 8
	F^-	1 127	0.997 6
3	CH_3COO^-	18 100	0.994
	F^-	3 080	0.992 6

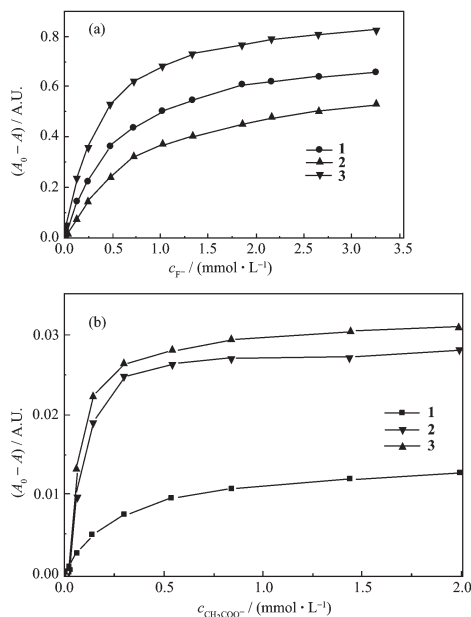
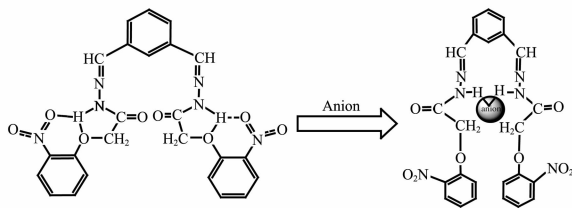


图 4 不同量的 F^- 和 CH_3COO^- 导致受体 **1,2** 和 **3** 在 334 nm 的吸光度变化

Fig.4 Respective change in absorbance of **1**~**3** at 334 nm vs various molar equivalents of F^- (a) and CH_3COO^- (b)



图式 2 受体分子 **1** 与阴离子可能的结合模式

Scheme 2 Binding mode of the receptor **1** for the anions

对于受体 **3**, 加入 F^- 时, 溶液颜色立刻由无色转变为暗红色, 加入 CH_3COO^- 时, 溶液颜色立刻由无色转变为黄色, 而加入其他阴离子则无变化, 从而实现 **3** 对这 2 种阴离子的裸眼检测。而对于受体 **1** 和 **2**, 加入 F^- 和 CH_3COO^- 时, 溶液颜色仅由无色转变为浅黄色, 受体 **3** 这种特殊的显色性是因为硝基在苯环对位时, 有更为完美的共轭体系, 分子所处化学环境发生变化时易发生分子内电荷转移(ICT)。当 **3** 与阴离子作用后, 酰胺氮原子上电荷密度增大, 苯环对位的硝基是缺电子基团, 分子内电荷转移(ICT)导致溶液由无色变为暗红色(F^-)或深黄色(CH_3COO^-)。**3** 可望用于阴离子识别探针。

2.3 识别机理探讨

受体分子 **3** 与客体阴离子 F^- 、 CH_3COO^- 共存时 DMSO 溶液显不同颜色。若向其与 F^- 的共存溶液中逐渐引入少量的质子性溶剂甲醇, 结果发现, 随甲醇量的递增, 溶液暗红色逐渐褪去, 吸收光谱上 292 nm 处受体的吸收峰逐渐增大至未加入阴离子时的状态, 355.5 nm 处超分子化合物的吸收峰逐渐消失。这是由于甲醇分子与阴离子竞争受体分子中氢键的结合位点所致, 反映了阴离子与受体分子间的氢键作用本质。

为进一步阐明受体分子与阴离子间的氢键作用本质, 进行了 1H NMR 滴定实验。以 DMSO- d_6 为溶剂, 受体分子 **1** 的 NH 质子化学位移为 δ 11.79。当加入 1 倍的 CH_3COO^- 的四丁基铵盐的 DMSO- d_6 溶液时, 酰胺 NH 质子峰消失。同时苯环上芳香质子的化学位移也向高场移动。因为阴离子与受体分子结合后, 酰胺上氮原子的电荷密度增大, 促进了受体分子内电荷移动, 使得苯环上电荷密度增大, 芳香质子的化学位移向高场移动。NH 质子及苯环上芳香质子化学位移的变化足以证明受体分子的

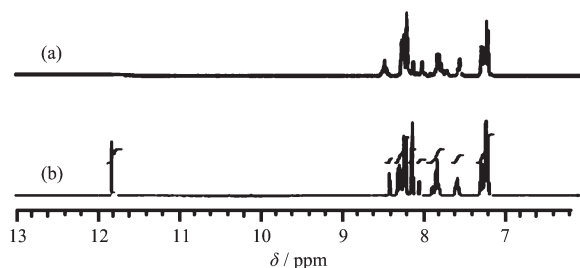
酰胺 NH 质子作为阴离子的结合位点参与了氢键的形成。如图 5。

2.4 结论

利用简便的方法合成了 3 种对阴离子有识别作用的新型受体分子。该类受体分子在基态时发生了分子内电荷转移。考察了其对于 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CH_3COO^- 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 阴离子的识别作用。发现阴离子如 F^- 、 CH_3COO^- 的引入可使 **3** 溶液由无色变为暗红色(F^-)或深黄色(CH_3COO^-)。因此利用其颜色变化可裸眼检测此 2 种阴离子。其紫外-可见吸收光谱发生明显变化, 受体分子与阴离子间以 1:1 形成稳定超分子化合物。利用核磁滴定及质子溶剂效应实验进一步证明了受体分子与阴离子间的氢键作用本质。探讨了受体分子与阴离子间的作用模式。

参考文献:

- [1] Gale P A. J. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, **199**(1):181~233
- [2] Schmidtchem F P, Berger M. *Chem. Rev.*, **1997**, **97**(5):1609~1646
- [3] LI Dong-Hua(李东红), CHEN Shu-Hua(陈淑华), ZHAO Hua-Ming (赵华明). *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong (Chemical Research and Application)*, **1999**, **11**(3):221~228
- [4] MOU Qi-Ming(牟其明), PENG You(彭游), ZHAO Zhi-Gang(赵志刚), et al. *Youji Huaxue (Chinese J. Org. Chem.)*, **2004**, **24**(9):1018~1025
- [5] LIN Qi(林奇), ZHANG You-Ming(张有明), WEI Tai-Bao(魏太保). *Youji Huaxue (J. Org. Chem.)*, **2005**, **25**(3):290~294
- [6] ZHANG You-Ming(张有明), LIN Qi(林奇), WEI Tai-Bao(魏太保). *Zhongguo Kexue (Sci. China, Ser. B)*, **2004**, **34**(2):154~159
- [7] ZHANG You-Ming(张有明), XU Wei-Xia(徐维霞), LI Man-Lin(李满林), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(12):1815~1820
- [8] ZHANG You-Ming(张有明), XU Wei-Xia(徐维霞), ZHOU Yan-Qing(周艳青), et al. *Huaxue Xuebao (Acta Chim. Sinica)*, **2006**, **64**(1):79~84
- [9] WEI Tai-Bao(魏太保), LI Man-Lin(李满林), LIN Qi(林奇), et al. *Youji Huaxue (Chinese J. Org. Chem.)*, **2006**, **26**(4):477~481
- [10] Wei T B, Liu H, Li M L, et al. *J. Chem. Research. (S)*, **2005**:432~434
- [11] Liu Y, Li B, Han B H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1999**, **2**(3):563~568



(a) Receptor **3** in the presence of F^- ; (b) Receptor **3**
图 5 DMSO- d_6 中受体分子 **3** 及其在 F^- 存在时的 1H NMR 谱

Fig.5 1H NMR spectra of receptor **3** in DMSO- d_6