

4'-对二甲氨基苯基-2,2':6',2''-三联吡啶-锌配合物在含水乙醇介质中对磷酸根离子的高选择性识别研究

胡望霞¹ 林丽榕^{*1} 黄荣彬¹ 郑兰荪^{1,2}

(¹ 厦门大学化学化工学院化学系, 厦门 361005)

(² 厦门大学固体表面国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要: 合成了一种-2,2':6',2''-三联吡啶衍生物, 4'-对二甲氨基苯基-2,2':6',2''-三联吡啶(L), 利用 L 与锌离子形成的稳定配合物(ZnL), 用紫外可见吸收光谱和荧光光谱研究了在无水乙醇和含水乙醇介质中各种阴离子对该配合物 ZnL 的吸收光谱和荧光发射光谱的影响, 发现该配合物能在含水乙醇介质中选择性的识别磷酸根类离子。磷酸根、磷酸氢根与磷酸二氢根离子分别与 ZnL 配合物以 1:1、2:1 及 2:1 结合模式影响体系的吸收和荧光发射, ZnL 配合物对磷酸根类离子的识别作用主要源于配合物多余的结合位点。

关键词: 锌配合物; 4'-对二甲氨基苯基-2,2':6',2''-三联吡啶; 磷酸根离子; 阴离子识别

中图分类号: O614.24¹; O611.5; O657.39

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)03-0381-05

Complex of 4'-(*p*-dimethylaminobenzene)-2,2':6',2''-terpyridine with Zinc Ion as a Fluorescent Compound Selective Recognition of Phosphate Ions

HU Wang-Xia¹ LIN Li-Rong^{*1} HUANG Rong-Bin¹ ZHENG Lan-Sun^{1,2}

(¹Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005)

(²State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005)

Abstract: The ligand L(L=4'-(*p*-dimethylaminobenzene)-2,2':6',2''-terpyridine) was synthesized and its complex with zinc ion was studied as anion binding receptor in polar solvent as $V_{\text{Ethanol}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=9:1$ mixture. The results indicated that the metal complex ZnL could act as efficient and selective sensor for phosphate ions. The UV-Vis and fluorescence spectroscopic titration experiments indicated the formation of 1:2 complexes between ZnL and HPO_4^{2-} (or H_2PO_4^-), and 1:1 complex between ZnL and PO_4^{3-} . In addition, complex ZnL has a little response to F^- , but there are no any responses to other anions such as Cl^- , Br^- , AcO^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} etc. The binding manner between the complex ZnL and phosphate ions was proposed.

Key words: Zn complex; 4'-(*p*-dimethylaminobenzene)-2,2':6',2''-terpyridine; anion recognition; phosphate ions

阴离子识别是当前超分子化学研究的重要内容之一, 随着对阴离子识别研究的不断深入, 越来越多的对阴离子有识别作用的受体被设计和合成^[1-5]。近来, 以金属配合物作为主体化合物识别阴离子的体

系引起了人们的极大兴趣^[6-8]。金属配合物具有的某些立体化学构象, 使识别过程能在强极性的水中进行的可能性大大提高^[9-11]。这是实现在水相中进行阴离子识别的一种强有力的方法^[12,13]。磷酸根离子是生

收稿日期: 2008-09-09。收修改稿日期: 2008-10-22。

厦门大学科技创新项目(No.K70025)、国家自然科学基金(No.20571062)、国家重点基础研究发展计划(No.2007CB815301)及国家基金创新研究群体项目(No.20721001)资助。

*通讯联系人。E-mail: linlr@xmu.edu.cn

第一作者: 胡望霞, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 配位化学。

命体系中构成基因和遗传物质的重要元素之一,在信息传递和能量储存方面也扮演了重要的角色。迄今为止,已发展的能用于识别磷酸根离子的体系多数都在非质子性有机溶剂中进行,能在水相和醇中识别的较少,是由于在强极性水或醇溶剂中,使阴离子发生强烈的溶剂化效应或氢键作用,导致在水或醇中进行阴离子检测极为困难。 $2,2':6',2''$ -三联吡啶及其衍生物能与多种金属离子形成稳定的配合物,是现代配位化学中应用最为广泛的螯合配体^[14~18]。Goodall 曾报道^[15]过一种能发强荧光的 $2,2':6',2''$ -三联吡啶衍生物对锌离子的选择性响应并具有强烈的荧光发射。我们利用 $2,2':6',2''$ -三联吡啶的衍生物 $4'$ -对二甲氨基苯基- $2,2':6',2''$ -三联吡啶与锌离子的配合物,研究了各种阴离子对该配合物的荧光发射影响情况,发现该配合物能在含水乙醇介质中选择性地识别磷酸根类离子,结合紫外可见吸收光谱的研究推测该配合物对磷酸根类离子的识别作用主要源于配合物多余的结合位点。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对二甲氨基苯甲醛、2-乙酰吡啶(2-acetylpyridine, 98%) 及所有阴离子四丁基铵盐均为 Acros 公司产品。其他化学试剂均为国产分析纯试剂,有机溶剂使用前重蒸馏,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 型荧光光度计,Varian Unity 400MHz 核磁共振仪,Bruker Esquire 3000 plus 质谱仪,X-4 数字熔点仪。

1.2 1-(2-吡啶酰基)-甲基吡啶碘盐的合成^[19]

将 20 mmol 2-乙酰吡啶与 20 mmol 碘和 20 mL 的无水吡啶置于 50 mL 的干燥圆底烧瓶中回流 5 h,冷却过滤,用活性炭脱色、乙醇重结晶得黄色晶体 3.7 g,产率 57%。m.p.199~200 °C(文献^[20]值:198~199 °C)

1.3 1-(2-吡啶基)-3-(4-二甲氨基苯基)丙烯-1-酮的合成^[17]

向含有 10 mL 无水乙醇和 15 mL 氢氧化钠溶液($1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中加入 2.65 g 4-二甲氨基苯甲醛,形成乳状液。剧烈搅拌下,逐滴加入 2-乙酰吡啶 2.0 mL。此混合溶液在室温下搅拌 24 h,得到橙红色悬浮液,抽滤收集沉淀物,弃去红色滤液,用少量无水乙醇多次润洗,得到淡黄色固体。用乙醇重结晶,过

滤,挥发干溶剂,得到淡黄色晶体 4.2 g。产率 96%。m.p.139~140 (文献^[21]值:138~139 °C)

1.4 4'-(4-二甲氨基苯基)- $2,2':6',2''$ -三联吡啶(L)的合成^[17]

2.5 mmol 1-(2-吡啶酰基)-甲基吡啶碘盐与 2.5 mmol 1-(2-吡啶基)-3-(4-二甲氨基苯基)丙烯-1-酮以及过量的醋酸铵(25.0 mmol)混合,搅拌并加入 4.0 mL 的冰醋酸,于 25 mL 烧瓶中回流 6 h 以上。冷却,过滤,用蒸馏水洗涤,得绿色粗产品。粗产品用氯仿溶解,以氯仿为洗脱液,过硅胶柱,收集淡黄色部分洗脱液,减压蒸馏后用无水乙醇重结晶得淡黄色晶体,产率 47%。m.p.:205~206 °C。M⁺:352.4。Found C, 78.13, H, 5.70, N, 15.92%; Calc. for C₂₃H₂₀N₄: C, 78.38, H, 5.72, N, 15.90%。¹H NMR(400 MHz,DMSO) δ /ppm:3.06 (s,6H,N(CH₃)₂),6.94(d,2H,J=2 Hz),7.46(t,2H,J=1.2 Hz),7.84(d,2H,J=9.2 Hz),7.99(t,2H,J=2.0 Hz),8.72(m,4H),8.79(s,2H)。

1.5 配合物 ZnL 的制备

将 2 倍于配体 L 量的氯化锌与配体混合配制浓度为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙醇溶液或 9:1 的乙醇:水的 ZnL 配合物溶液(配合物结构示意图如图 1)。

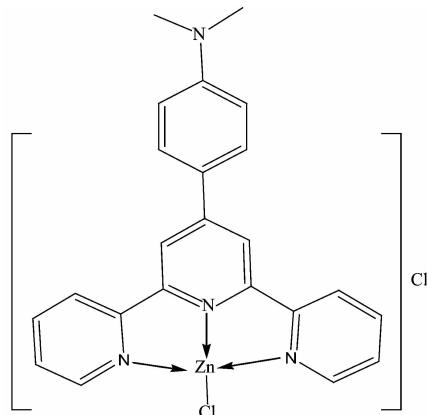


图 1 ZnL 配合物的结构示意图

Fig.1 Structure of ZnL complex

2 结果与讨论

2.1 乙醇溶液中配体分子 L 对 Zn²⁺ 的光谱滴定

图 2 为配体 L 在乙醇溶液中的荧光光谱随 Zn²⁺ 浓度变化轨迹与配体 L 在最大发射波长处荧光强度随 Zn²⁺ 浓度与配体 L 浓度比值变化曲线。由图 2a 可见,当 Zn²⁺ 物质的量浓度为配体 L 物质的量浓度的一半之前,配体 L 的荧光发射峰(位于 509 nm)强度随 Zn²⁺ 浓度的增大而减弱,而当 Zn²⁺ 浓度继续增大时,位于 509 nm 处的 L 的发射峰开始蓝移且荧

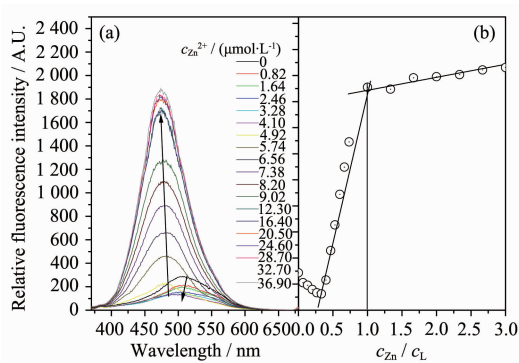


图2 配体 L 在乙醇溶液中的荧光光谱随 Zn^{2+} 浓度变化轨迹($c_L=2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)(a)及配体 L 在最大发射波长处荧光强度随 Zn^{2+} 浓度与配体 L 浓度比值变化曲线(b)

Fig.2 Fluorescence spectra of the ligand L varied with different concentration of Zn^{2+} (a) and the fluorescence intensity at the maxium wavelength varied with the ratio of $c_{Zn^{2+}}$ to c_L (b)

光强度逐渐增强;当 L 与 Zn^{2+} 物质的量浓度比为 1:1 时, L 的最大发射峰波长蓝移至 475 nm 保持不变且荧光强度不再发生明显的变化(由图 2b 可见)。从配体 L 的荧光光谱可以看出, 当 Zn^{2+} 的物质的量浓度为配体一半之前, L 与 Zn^{2+} 是形成 2:1 的配合物, 而当 L 与 Zn^{2+} 物质的量浓度比为 1:1 时, L 与 Zn^{2+} 形成 1:1 的配合物。吸收光谱滴定实验进一步证实了乙醇溶液中配体 L 与 Zn^{2+} 配合物的形成。由图 3a 可见, 乙醇中配体分子 L 的吸收光谱有 2 个吸收峰, 分别位于 290 nm 与 350 nm; 在 Zn^{2+} 物质的量浓度为配体 L 物质的量浓度的一半之前, 随着 Zn^{2+} 的加入, 配

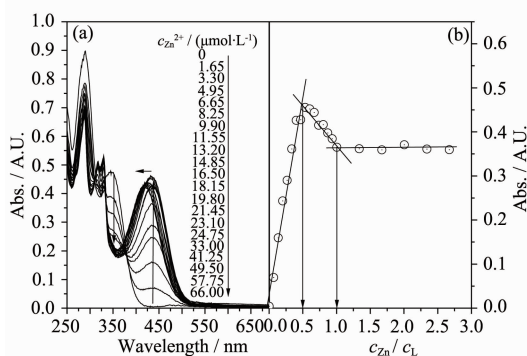


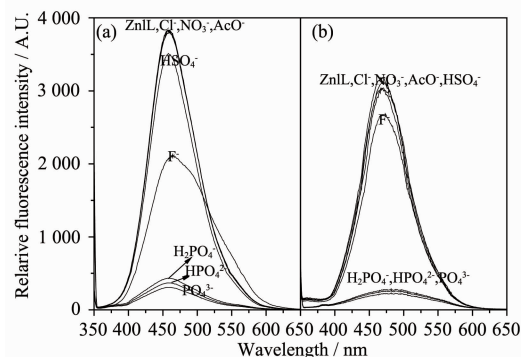
图3 配体 L 在乙醇溶液中的吸收光谱随 Zn^{2+} 浓度变化轨迹($c_L=2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)(a)及配体溶液在 438 nm 处的吸收强度随 Zn^{2+} 浓度与配体 L 浓度比值变化曲线(b)

Fig.3 Absorption spectra of the ligand L varied with different concentration of Zn^{2+} (a) and the absorption intensity at 438 nm varied with the ratio of $c_{Zn^{2+}}$ to c_L (b)

体 L 的吸收光谱在 438 nm 处出现一新峰且吸光度逐渐增强, 同时在 372、322 和 310 nm 处观察到 3 个清晰的等吸收点, 表明配体分子 L 与 Zn^{2+} 形成确定组成的配合物; 而当 Zn^{2+} 浓度继续增大时, 438 nm 处吸收峰逐渐蓝移, 到 Zn^{2+} 浓度与配体浓度比为 1:1 时, 继续增大 Zn^{2+} 浓度其吸收波长保持在 418 nm 不变, 且 424 nm 处的吸光度保持不变, 表明溶液中形成 1:1 配合物且生成的配合物量达到饱和。由物质的量比法(如图 3b)测得配体 L 与 Zn^{2+} 可形成 2:1 和 1:1 的配合物, 与荧光光谱的滴定结果一致; 通过吸收光谱滴定曲线非线性拟合^[22]得到配体 L 与 Zn^{2+} 形成 1:1 配合物的结合常数为 $2.27 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明配体 L 与 Zn^{2+} 形成了稳定的配合物。

2.2 乙醇溶液中 ZnL 配合物的荧光光谱对阴离子的响应

自由配体 L 的光谱在乙醇溶液中对各种阴离子是没有响应的。为此, 在配体 L 和 Zn^{2+} 物质的量浓度比为 1:2 的纯乙醇溶液中考察了 1:1 ZnL 配合物作为阴离子的识别受体分子对各种阴离子的响应, 结果如图 4a, 发现 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 对 ZnL 配合物体系的荧光产生强烈的猝灭作用, F^- 对 ZnL 配合物体系的荧光也产生一定程度的猝灭作用, 而 Cl^- 、 NO_3^- 、 AcO^- 对 ZnL 配合物体系的荧光无影响, HSO_4^- 及 SO_4^{2-} 对 ZnL 配合物体系的荧光产生极其微弱可忽略的猝灭作用。表明 ZnL 配合物体系的荧光光谱显示出对磷酸根类离子的高灵敏响应, 且当在含 10% 水的乙醇介质中 ZnL 配合物体系的荧光光谱对 F^- 的响应作用明显减弱(如图 4b), 表现出 ZnL 配合物体系的荧光光谱对磷酸根类离子的高选择性响应。



a in pure ethanol solvent; b in 90% ethanol solution, $c_{ZnL}=2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{PO_4^{3-}}=8.20 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_F=c_{Cl^-}=c_{NO_3^-}=c_{AcO^-}=c_{HSO_4^-}=c_{SO_4^{2-}}=5.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图4 各种阴离子存在下 ZnL 配合物的荧光光谱
Fig.4 Fluorescence spectra of ZnL in the presence of different kinds of anion

2.3 识别模式与机理探讨

考察磷酸根类离子对 ZnL 配合物体系的荧光产生强烈的猝灭作用时(如图 5),发现 ZnL 配合物的荧光最大发射波长随着不同磷酸根离子的加入均会发生略微蓝移,如 H_2PO_4^- ,当 H_2PO_4^- 浓度为 ZnL 配合物浓度的 2 倍及更大时,荧光最大发射波长才不再发生蓝移;并且配合物荧光强度变化值的倒数对 H_2PO_4^- 浓度倒数为 2 条折线(如图 5b 的小插图),且是两条具有良好线性关系(相关系数达 0.99)的直线,表明 H_2PO_4^- 和 ZnL 形成 2:1 的配合物而使体系的荧光发生蓝移和猝灭。双倒数曲线法^[23]求得 H_2PO_4^- 与 ZnL 配合物的一级结合常数为 $1.8 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

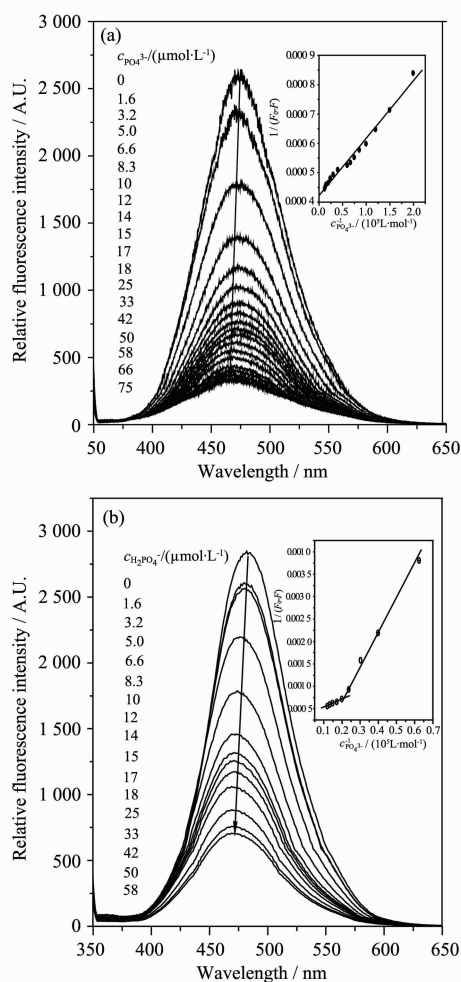


图 5 ZnL 配合物的荧光光谱随磷酸根类离子浓度的变化轨迹
Fig.5 Fluorescence spectra of ZnL varied with different concentration of phosphate ion

mol^{-1} , 总结合常数为 1.8×10^8 。

同时考察了 H_2PO_4^- 对 ZnL 配合物体系吸收光谱的影响,结果进一步证实了 H_2PO_4^- 与 ZnL 配合物体系形成 2:1 的配合物,即 H_2PO_4^- 与 Zn^{2+} 、L 组成了多元配合物。如图 6a 为含 10% 水的乙醇介质中, ZnL 配合物体系的吸收光谱随 H_2PO_4^- 浓度的变化轨迹, ZnL 配合物的吸收光谱随着 H_2PO_4^- 的逐渐加入,位于 418 nm 处的特征吸收峰也逐渐红移且吸收值下降,当 H_2PO_4^- 浓度为 ZnL 配合物浓度的 2 倍及更大时其峰位置保持在 447 nm 不再发生变化,同时其吸收强度变化微小,物质的量比法测得 H_2PO_4^- 确实与 ZnL 组成了 2:1 的多元配合物(图 6b)。ZnL 配合物吸收光谱因 H_2PO_4^- 的加入而发生红移,是由于 H_2PO_4^- 与 ZnL 组成的多元配合物使分子内正负电荷差别更大因而发生红移;而多元配合物的吸收强度小从而其荧光发射强度小,因而 H_2PO_4^- 的加入使 ZnL 配合物的荧光发生猝灭。同时发现 HPO_4^{2-} 对 ZnL 配合物的荧光光谱的影响有类似 H_2PO_4^- 的作用,并且与配合物的结合常数与 H_2PO_4^- 在同一数量级。而考察 PO_4^{3-} 对 ZnL 配合物体系的荧光产生的猝灭作用(图 5a),发现配合物荧光强度变化值的倒数对 PO_4^{3-} 浓度倒数为一条具有良好线性关系的直线(相关系数达 0.99,如图 5a 的小插图),表明 PO_4^{3-} 和 ZnL 形成 1:1 的配合物而使体系的荧光发生蓝移和猝灭。双倒数曲线法^[23]求得 PO_4^{3-} 与 ZnL 配合物的结合常数为 $2.2 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。同时考察了 PO_4^{3-} 对 ZnL 配合物体系的吸收光谱的影响进一步证实了 PO_4^{3-} 与 ZnL 配合物体系形成 1:1 的配合物,即 PO_4^{3-} 与

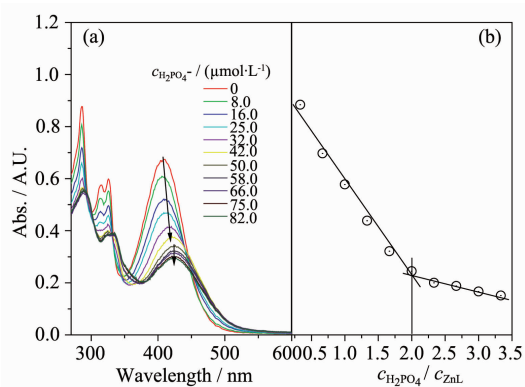


图 6 ZnL 配合物的吸收光谱随 H_2PO_4^- 浓度的变化轨迹(a)与 ZnL 配合物 418 nm 处的吸收值随 H_2PO_4^- 浓度与 ZnL 浓度比值的变化曲线(b)

Fig.6 Absorption spectra of ZnL varied with different concentration of PO_4^{3-} (a) and the absorption value at 418nm varied with the ratio of $c_{\text{PO}_4^{3-}}$ to $c_{\text{Zn}^{2+}}$ (b)

Zn^{2+} 、L 组成了三元配合物。图 7a 为含 10% 水的乙醇介质中, ZnL 配合物体系的吸收光谱随 PO_4^{3-} 浓度的变化轨迹, ZnL 配合物的吸收光谱随着 PO_4^{3-} 的逐渐加入, 位于 418 nm 处的特征吸收峰也逐渐红移且吸收值下降, 当 PO_4^{3-} 浓度为 ZnL 配合物浓度的一倍及更大时其峰位置保持在 426 nm 不再发生变化, 同时其吸收强度变化微小, 物质的量比法证明了 PO_4^{3-} 与 ZnL 组成的是 1:1 的配合物(图 7b)。因此各类磷酸根离子均能与 ZnL 组成多元配合物, H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 与 ZnL 形成 2:1 配合物而 PO_4^{3-} 与 ZnL 形成 1:1 的配合物, 说明其配位作用与阴离子的碱性相关不大, 也与四面体结构关系不大, 与磷酸根离子中脱氢的羟基氧的个数有关, 其配位作用可能主要源于 Zn^{2+} 与磷酸根离子脱氢羟基氧之间的配位作用, ZnL 配合物为四配位, ZnL 配合物还有剩余的不饱和配位位置与磷酸根离子配位。

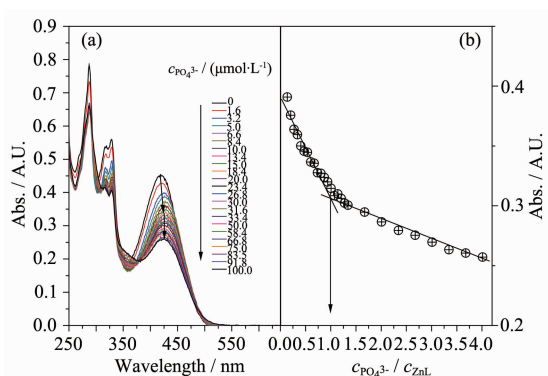


图 7 ZnL 配合物的吸收光谱随 PO_4^{3-} 浓度的变化轨迹(a)与 ZnL 配合物 418 nm 处的吸收值随 PO_4^{3-} 浓度与 ZnL 浓度比值的变化曲线(b)

Fig.7 Absorption spectra of ZnL varied with different concentration of PO_4^{3-} (a) and the absorption value at 418 nm varied with the ratio of $c_{\text{PO}_4^{3-}}$ to c_{ZnL} (b)

F 的加入会对 ZnL 配合物的荧光产生微弱的猝灭作用, 双倒数曲线法获得的是一条直线, 表明 F 与 ZnL 配合物体系形成的是 1:1 的配合物, 其结合常数为 $2.46 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$; 而吸收光谱滴定实验表明位于 418 nm 处的吸收峰随着 F 的加入发生略微蓝移, 可能是高电负性的 F 取代 ZnL 配合物中的 Cl^- 的缘故。

3 结 论

本文合成了 4'-对二甲氨基苯基-2,2':6',2''-三联吡啶, 利用其与锌离子组成的 1:1 配合物来识别磷酸根类离子, 其识别模式源于其带正电荷的 Zn(II) 离

子及其不饱和配位为磷酸根类阴离子提供静电的额外结合位点, 从而能在含水的乙醇溶液中选择性地识别磷酸根类离子。

参考文献:

- [1] Schneider H, Vogelhuber K M, Schinle F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*:13022~13026
- [2] Chen C L, Lin T P, Chen Y S, et al. *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, *70*:3999~4010
- [3] Santos M G, Fernández P B, Plush S E, et al. *Chem. Commun.*, **2007**, 3389~3391
- [4] Kondo S I, Fukuda A, Yamamura T, et al. *Tetrahedron Letters*, **2007**, *48*:7946~7949
- [5] Quinlan E, Matthews S E, Gunnlaugsson T. *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*:7497~7503
- [6] Fillaut J L, Andriès J, Perruchon J, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*(15):5922~5932
- [7] Lin T P, Chen C Y, Wen Y S, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*(22):9201~9212
- [8] Brombosz S M, Zuccherro A J, Phillips R L, et al. *Org. Lett.*, **2007**, *9*(22):4519~4522
- [9] Sato K, Sadamitsu Y C, Araib S, et al. *Tetrahedron Letters*, **2007**, *48*:1493~1496
- [10] Lee D H, Im J H, Son S U, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*:7752~7753
- [11] Lee D H, Kim S Y, Hong J I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*:4777~4780
- [12] ZHOU Li-Li (周丽丽), WU Jia-Sheng (吴加胜), ZHANG Xiao-Hong (张晓宏), et al. *Chinese J. Chem. (Huaxue Xuebao)*, **2004**, *62*(19):1862~1866
- [13] Shang X F, Lin H, Cai Z S, et al. *Talanta*, **2007**, *73*:296~303
- [14] Lainé P, Bedioui F, Ochsenbein P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*(7):1364~1377
- [15] Goodall W, Williams J A. *Chem. Commun.*, **2001**, 2514~2515
- [16] Tessore F, Roberto D, Ugo R, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*(24):8967~8978
- [17] Mutai T, Cheon J D, Arita S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2001**, *2*:1045~1050
- [18] Brombosz S M, Zuccherro A J, Phillips R L. *Org. Lett.*, **2007**, *9*(22):4519~4522
- [19] Hanabusa K, Hirata T, Inoue D, et al. *Physicochemical and Engineering Aspects*, **2000**, *169*:307~315
- [20] Wang J X, Pappalardo M, Keene F R. *Aust. J. Chem.*, **1995**, *48*:1425~1436
- [21] Masaki M, Oji A, Hiramatsu K, et al. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1992**, *2*:201~206
- [22] Valeur B, Pouget J, Bourson J, et al. *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*:6545~6549
- [23] Catena G C, Bright F V. *Anal. Chem.*, **1989**, *61*:905~909