

苯乙烯三嗪衍生物的合成及在重金属离子识别中的应用

张 华 徐孝武 吴芳英*
(南昌大学化学系, 南昌 330031)

摘要: 合成了 2,4-二(2-噻吩乙烯基)-6-(4'-N,N-二甲氨基苯乙基)-1,3,5-均三嗪(**2**)并鉴定了其结构。在乙腈-水混合介质中, 化合物 **2** 在 355 和 416 nm 处呈现双吸收峰, 加入 Cu^{2+} , Hg^{2+} 和 Fe^{3+} 后, 均在 520 nm 附近形成新的吸收峰。化合物 **2** 与 Cu^{2+} , Hg^{2+} 和 Fe^{3+} 均形成 1:1 型配合物, 其结合常数分别为 $1.9 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, $6.6 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, $2.7 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对照化合物 **4** 与金属离子的光谱响应与化合物 **2** 相似, 仅吸收峰的位置不同。因此, 可认为化合物 **2** 和 **4** 中三嗪环中的 N 和噻吩环中的 S 与 Cu^{2+} , Hg^{2+} 和 Fe^{3+} 共同配位形成了稳定的金属配合物。

关键词: 均三嗪苯乙烯衍生物; 比色分析; Cu^{2+} ; Hg^{2+} ; Fe^{3+}

中图分类号: O614.121 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)11-2394-05

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.375

Synthesis of s-Triazine Derivatives and Application of Heavy Metal Ions Recognition

ZHANG Hua XU Xiao-Wu WU Fang-Ying*
(Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: A new compound, namely 2,4-di(2-thiazole)-6-[2-(4-N,N-dimethylamino)phenylethenyl]-1,3,5-s-triazine (**2**), was synthesized and fully characterized. Compound **2** displayed double absorption peaks at 355 and 416 nm in the acetonitrile-water mixed medium. In the presence of various metal ions, a new absorption band peaking at 520 nm was appeared for Cu^{2+} , Hg^{2+} and Fe^{3+} ions. The binding stoichiometry of compound **2** with Cu^{2+} , Hg^{2+} and Fe^{3+} ions was 1:1 and the association constants were 1.9×10^5 , 6.6×10^3 and $2.7 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. Compound **4** exhibited similar spectral response to metal ions with compound **2**. The binding mode for compounds **2** with these heavy metal ions was investigated using ^1H NMR spectral titration as well. The results suggested that Cu^{2+} , Hg^{2+} and Fe^{3+} ions coordinated with the N atom of the triazine and the S atom of thiophene cooperatively.

Key words: s-triazine derivatives; colorimetric assay; Cu^{2+} ; Hg^{2+} ; Fe^{3+}

0 引 言

随着工业化进程的推进, 含有重金属离子的大量工业废水被排放至江河、湖泊中, 严重破坏了生态环境并威胁着人类的健康。微量的重金属离子对生命过程具有至关重要的作用, 但是过量的重金属离子可能对人体的大脑、肾脏、骨骼造成永久性伤害^[1]。 Cu^{2+} 广泛参与酶的催化及基因的表达^[2-3], 是人

体必须的重金属元素之一, 然而体细胞中铜离子含量过高则会导致帕金森氏症、老年痴呆症、肾病等疾病的发生^[4-5]; Fe^{3+} 在细胞中具有携带和运送氧的作用^[6], 但是过量的铁也会造成细胞内的血色素沉积^[7], 从而对生物体造成伤害。 Hg^{2+} 被认为是第二大毒性重金属离子^[8], 即使在低浓度条件下长时间接触都会引起人体肾脏和神经系统以及消化系统的不良反应^[9-10]。因此, 设计合成具有高灵敏度识别重金

收稿日期: 2013-03-29。收修改稿日期: 2013-06-09。

国家自然科学基金(No.21365014)和江西省自然科学基金(No.20132BAB203011)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: fywu@ncu.edu.cn, Tel: 0791-83969882

属离子的化学探针十分重要^[11-12],建立快速、高效、实时的重金属离子检测方法具有潜在的应用价值^[13]。尽管重金属离子的检测常采用原子光谱法^[14-16],但比色分析能够呈现出颜色的改变,可以通过肉眼直接观测,成本消耗十分低廉,因此也受到青睐^[17-20]。均三嗪类化合物具有较强的电子亲和性^[21],易于发生化学反应,可作为核心构件设计不同类型的化学传感器。近期本实验室研究结果表明,2,4-二甲基-6-(4'-*N,N*-二甲氨基苯乙烯基)-1,3,5-均三嗪^[22]与金属离子具有较好的配位作用。鉴于噻吩环中的 S 原子与重金属离子的强结合能力,本文在前期工作基础上将噻吩引入配体中,设计合成了以均三嗪为中心的化合物 2,4-二(2-噻吩乙基)-6-(4'-*N,N*-二甲氨基苯乙烯基)-1,3,5-均三嗪(**2**),其中对二甲氨基作为体系的供电子基团,三嗪中的 N 和噻吩中的 S 共同提供识别结合位点与金属离子配位形成电子受体,产生电荷转移跃迁,呈现长波的吸收峰,便于比色分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

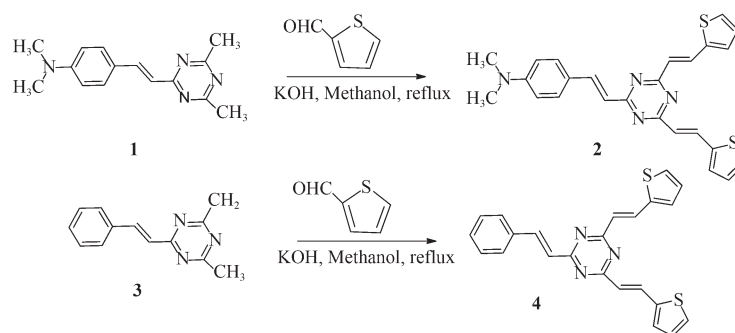
甲醇、氢氧化钾和噻吩-2-甲醛购于国药集团化

学试剂有限公司,所有试剂均为分析纯,其中乙腈、甲醇等溶剂使用前未经过无水处理;金属离子均为高氯酸盐,购自 A Johnson Matthey Company;光谱测试所用乙腈为 Dikma Technologies Inc. 的色谱纯产品,实验用水为二次蒸馏水;化合物 **1** 和 **3** 为本实验室自行合成^[22]。

Shimadzu-2501PC 紫外可见分光光度计;Bruker Avance 600 MHz 核磁共振仪,CDCl₃ 为溶剂,以 TMS 为内标;Waters ZQ4000/2695 HPLC-MS 联用仪;Vario EL III 元素分析仪;X-4 数显显微镜熔点测定仪。

1.2 化合物 **2**、**4** 的合成与表征

化合物 **2** 和 **4** 的合成方法见图示 1。取 2,4-二甲基-6-(4'-*N,N*-二甲氨基苯乙烯基)-1,3,5-均三嗪 0.25 g(1 mmol)、氢氧化钾 8.96 g(0.16 mol)、60 mL 甲醇加入到 250 mL 的三口烧瓶中,将噻吩-2-甲醛 0.22 g(2 mmol) 溶解在 20 mL 甲醇后缓慢滴加到三口烧瓶中,回流搅拌 3 h,过滤,洗涤干燥得到目标化合物 **2**,淡黄色固体 0.20 g,产率为 75%。化合物 **4** 的合成方法与化合物 **2** 的类似,产率为 63%。目标产物经过熔点 NMR、MS 及元素分析等表征,结果如下。



Scheme 1 Structure and synthesis process of compound **2** and **4**

2: m.p. 202~204 °C; ¹H NMR (δ, ppm in CDCl₃, 600 MHz) δ: 8.35 (d, *J*=15.6 Hz, 2H), 8.21 (d, *J*=15.6 Hz, 1H), 7.59 (d, *J*=9.0 Hz, 2H), 7.39 (d, *J*=5.40 Hz, 2H), 7.35 (d, *J*=3.6 Hz, 2H), 7.09~7.08 (m, 2H), 6.95~6.91 (m, 3H), 6.72 (d, *J*=8.40 Hz, 2H), 3.04 (s, 6H); ¹³C NMR (δ, ppm in CDCl₃, 600 MHz): 171.8, 170.7, 151.6, 142.4, 141.2, 133.8, 130.0, 128.0, 127.9, 125.7, 123.5, 120.8, 112.0, 77.1, 40.2; Anal. Calcd. for C₂₅H₂₂N₄S₂: C 67.84, H 5.01, N 12.66, S 14.49, Found: C 67.75, H 5.29, N 12.83, S 14.33; ESI-MS *m/z*: Calcd. for 442.60, Found. [M-H]⁺ 442.78。

4: m.p. 240~242 °C; ¹H NMR (δ, ppm in CDCl₃, 600 MHz) δ: 8.25 (d, *J*=15.6 Hz, 2H), 7.68 (d, *J*=6.6 Hz, 1H), 7.43 (d, *J*=7.2 Hz, 2H), 7.39 (d, *J*=5.40 Hz, 2H), 7.41~7.26 (m, 7H), 7.15 (s, 1H), 7.12~7.08 (m, 2H), 6.95 (d, *J*=15.6 Hz, 2H); ¹³C NMR (δ, ppm in CDCl₃, 600 MHz): 171.1, 141.6, 141.1, 135.5, 134.2, 130.3, 130.0, 128.9, 128.2, 126.3, 125.3, 77.2, 77.0, 76.8; Anal. Calcd. for C₂₃H₁₇N₃S₂: C 69.14, H 4.29, N 10.52, S 16.05, Found: C 67.93, H 4.34, N 10.57, S 15.45; ESI-MS *m/z*: Calcd. for 399.53, Found. [M-H]⁺ 399.54。

2 结果与讨论

2.1 化合物 1 和 2 在不同溶剂中的吸收光谱之比较

图 1 为化合物 1~4 在乙腈的吸收光谱。由图可见,化合物 1 和 2 均在较长波处出现吸收峰,而 3 和 4 的最大吸收波长相对较短。我们曾考察过化合物 1 和 3 在不同的有机溶剂中的吸收光谱变化^[22],化合物 1 仅出现一个吸收峰,且最大吸收峰随着溶剂极性的增强而显著红移,该吸收峰为分子内的电荷转移吸收峰^[23-25]。化合物 2 有 2 个吸收峰,长波处的最大吸收峰随着溶剂极性的增强明显红移,而短波长处的最大吸收峰位置变化甚微。故可认为短波长处的吸收峰源于分子共轭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,而长波长处的吸收峰源于分子内的电荷转移跃迁。比较两者吸收光谱的差异可知,噻吩环通过双键与三嗪连接,削弱了三嗪环的拉电子能力,未能实现分子内电荷的完全分离,使分子内的电荷转移峰强度降低,故化合物 1 出现一个吸收峰而化合物 2 出现 2 个吸收

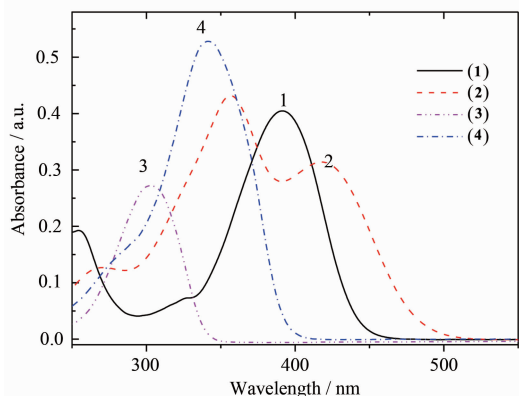


图 1 化合物 1-4 在乙腈介质中的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of compounds 1-4 in acetonitrile

峰。此外,由于共轭体系的扩延,化合物 2 的电荷转移峰的最大吸收波长较化合物 1 的更长,化合物 3 和 4 的最大吸收波长的变化与上述结论基本一致。

2.2 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 诱导化合物 2 吸收光谱变化及结合常数的测定

考察了乙腈/水 (95/5, V/V) 介质中 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Fe^{3+} 存在时化合物 2 吸收光谱的变化。由图 2a 可见,化合物 2 在 355 和 416 nm 处有 2 个吸收峰,加入 Hg^{2+} 后,上述双峰的吸光度值逐渐降低,且短波处的吸收峰红移,长波处的吸收峰蓝移,同时在 520 nm 处形成一个新的吸收峰,在 458 nm 处有一个清晰的等吸收点,溶液颜色由淡黄色变为浅红色。 Fe^{3+} 的加入产生的光谱变化与 Hg^{2+} 的一致,而 Cu^{2+} 的加入使其吸收光谱变化与上述两离子略有差异 (见图 2b),化合物 2 的 2 个吸收峰均出现红移,其它变化与 Hg^{2+} 和 Fe^{3+} 的一致。

采用 Job 法测定金属配合物的结合比,结果显示化合物 2 与 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Fe^{3+} 均形成了 1:1 型配合物。根据 520 nm 处吸光度值对应金属离子浓度的变化,采用非线性拟合^[26] 计算得到的结合常数分别为 1.9×10^5 、 6.6×10^3 和 $2.7 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。图 3 为化合物 2 在 520 nm 处的吸光度值随 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 3 种不同金属离子的浓度变化曲线,由图可知,化合物 2 与 3 种离子结合能力的大小顺序是: $\text{Cu}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$, 与结合常数大小顺序一致。

2.3 对照化合物 4 与金属离子间的相互作用

前期实验结果表明:化合物 1 中对二甲氨基 N 原子与金属离子配位^[22],因此化合物 2 可能提供两处结合位点。为了探讨化合物 2 与金属离子的可能结合位点,合成了对照化合物 4。图 4 为不同量的 Hg^{2+} 存在时化合物 4 的吸收光谱图,由图可见,化合

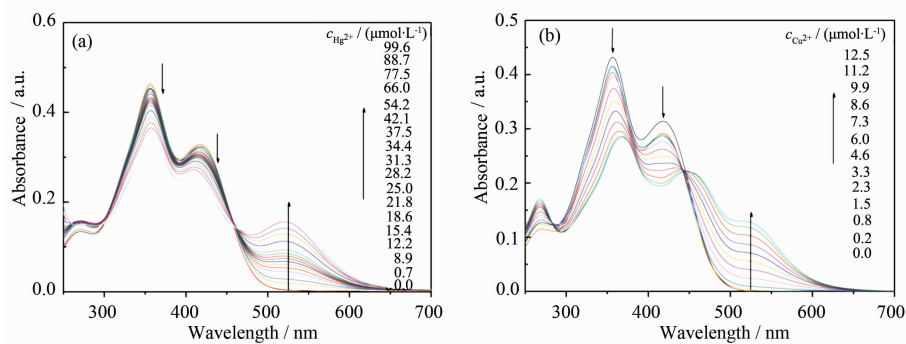


图 2 金属离子 Hg^{2+} (a) 和 Cu^{2+} (b) 存在时化合物 2 的吸收光谱的变化

Fig.2 Absorption titration of compound 2 ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in acetonitrile/water (95/5, V/V) on addition of Hg^{2+} (a), Cu^{2+} (b)

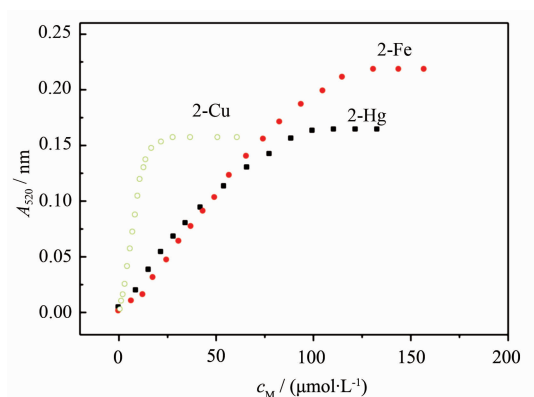


图 3 化合物 **2** 位于 520 nm 处吸光度值随金属离子浓度的变化图

Fig.3 Absorbance change of **2** at 520 nm for Cu^{2+} , Fe^{3+} and Hg^{2+}

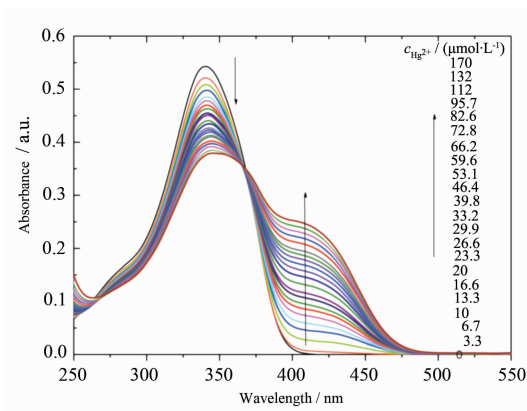
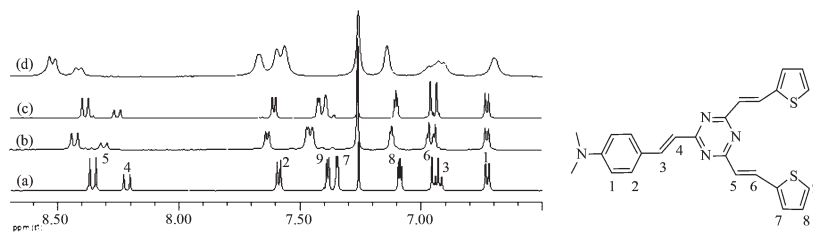


图 4 Hg^{2+} 存在时化合物 **4** 的吸收光谱的变化

Fig.4 Absorption spectra change of **4** ($10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) upon addition of Hg^{2+} in acetonitrile



(a) only **2**; (b) **2**+1 equiv of Cu^{2+} ; (c) **2**+1 equiv of Hg^{2+} ; (d) **2**+1 equiv of Fe^{3+}

图 5 金属离子加入前后化合物 **2** 的局部核磁氢谱

Fig.5 Partial ^1H NMR spectra of **2** ($20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) in CDCl_3

3 结 论

设计合成了化合物 2,4-二(2-噻吩乙烯基)-6-(4'-*N,N*-二甲氨基苯乙烯基)-1,3,5-均三嗪(**2**)。通过 UV-Vis 光谱滴定和 ^1H NMR 实验研究了化合物 **2** 对 Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} 的作用机理。结果表明, 化合物 **2** 对

物 **4** 的最大吸收峰位于 341 nm 处, 随着 Hg^{2+} 的加入, 该吸收峰红移至 348 nm 处, 且吸光度值降低, 同时在 410 nm 处出现新的吸收峰, 并出现了清晰的等吸收点。 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的加入, 出现与 Hg^{2+} 相似的光谱变化。采用 Job 法测定金属配合物的结合比, 结果显示化合物 **4** 与 Cu^{2+} , Hg^{2+} 和 Fe^{3+} 均形成了 1:1 型配合物。因此, 可认为化合物 **2** 和 **4** 中三嗪环的 N 原子和噻吩中的 S 原子共同组成了金属离子结合位点, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 未参加配位。

比较金属离子诱导化合物 **2** 和 **4** 吸收光谱的变化可见, 苯环上的二甲氨基的引入, 使金属配合物的最大吸收峰红移 110 nm。因此, 利用取代基效应构建长波长生色探针的方法简单、易行, 具有应用价值。

2.4 核磁谱分析

为了进一步阐述化合物与金属离子的相互作用, 室温下采用 ^1H NMR 谱探究了化合物 **2** 与 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} 的相互作用。由图 5 可知, 当化合物 **2** 与 Hg^{2+} , Cu^{2+} 配位时, 核磁谱图呈现显著变化。化合物 **2** 的大部分氢质子向低场方向移动 ($\Delta\delta=0.002\sim0.101$); 当化合物 **2** 与 Fe^{3+} 配位时, 核磁谱图中的峰形变宽, 表明分子在溶剂中的振动受限, H_1 质子些微向高场移动了 0.027。又如邻位 H_7 质子分别由 7.347 移动到了 7.391, 7.448 和 7.567 ($\Delta\delta_{\text{Hg}}=0.044$, $\Delta\delta_{\text{Cu}}=0.101$, $\Delta\delta_{\text{Fe}}=0.220$)。

上述结果表明化合物 **2** 与金属离子配位后, 分子的电荷密度降低, 去屏蔽效应增强, 共轭程度明显增强, 使得大部分质子向低场移动。

Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} 有较强的结合力, 结合常数依次增大。随着体系共轭程度的扩延, 能级间的能量差值减小, 光谱发生显著红移。强供电子基团 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 的存在促进了电荷转移过程, 产生长波长的吸收峰, 出现明显的颜色变化。因此, 利用取代基效应构建长波长生色探针的方法简单、易行, 具有应用价值。

参考文献:

- [1] Georgopoulos P G, Roy A, Yonone-Lioy M J, et al. *Toxicol. Environ. Health B*, **2001**,**4**(4):341-394
- [2] Silva J J R F, Williams R J P. *The Biological Chemistry of Elements: The Inorganic of Life. 2nd Ed.* New York: Oxford University Press, **2001**:315-335
- [3] LÜ Qing-Luan(吕庆璠), ZHANG Miao(张苗), YUE Ning-Ning(岳宁宁), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2009**,**30**(3):460-464
- [4] Dalapatia S, Janaa S, Alamb M A, et al. *Sens. Actuators B*, **2011**,**160**(1):1106-1111
- [5] Desai V, Kaler S G. *Am. Clin. Nutr.*, **2008**,**88**(3):855S-858S
- [6] Mao J, He Q, Liu W S. *Talanta.*, **2010**,**80**(5):2093-2098
- [7] Gupta V K, Jain A K, Agarwal S, et al. *Talanta.*, **2007**,**71**(5):1964-1968
- [8] Liu W M, Xu L W, Zhang H Y, et al. *Org. Biomol. Chem.*, **2009**,**7**:660-664
- [9] Romero T, Caballero A, EsPinoso A, et al. *Dalton Trans.*, **2009**,**28**(12):2121-2129
- [10] Nendza M, Herbst T, Kussatz C. *Chemosphere.*, **1997**,**35**(9):1875-1885
- [11] Avirah R R, Jyothish K, Ramaiah D. *Org. Lett.*, **2007**,**9**(1):121-124
- [12] Shiraishi Y, Maehara H, Ishizumi K, et al. *Org. Lett.*, **2007**,**9**(16):3125-3128
- [13] Lin W Y, Yuan L, Cao X W, et al. *Eur. Org. Chem.*, **2008**,**29**:4981-4987
- [14] Bohrer D, Heitmann U, Huang M D, et al. *Spectrochim. Acta B*, **2007**,**62**(9):1012-1018
- [15] Soyak M, Cay R S. *J. Hazard. Mater.*, **2007**,**146**(1/2):142-147
- [16] Korn M, de Andrade J B, de Jesus D S, et al. *Talanta*, **2006**,**69**(1):16-24
- [17] GUO Min(郭敏), TONG Lü-Bing(佟履冰), JIANG Li(姜李), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(6):956-961
- [18] Lin Y W, Huang C C, Chang H T. *Analyst*, **2011**,**136**:863-871
- [19] Ai K, Liu Y, Lu L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(27):9496-9497
- [20] OU Sheng-Ju(区升举), ZHANG Bing-Guang(张丙广), LIAO Hai-Ping(廖海平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(5):817-822
- [21] Dambal H K, Yelamagad C V. *Tetrahedron Lett.*, **2012**,**53**:186-190
- [22] ZHANG Hua(张华), LIU Ai-Hong(刘爱红), WU Fang-Ying(吴芳英). *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2012**,**70**:1001-1007
- [23] Yuan M, Li Y, Li J, et al. *Org. Lett.*, **2007**,**9**:2313-2316
- [24] Ekmekci Z, Yilmaz M D, Akkaya E U. *Org. Lett.*, **2008**,**10**:461-464
- [25] Sheng R L, Wang P F, Gao Y H, et al. *Org. Lett.*, **2008**,**10**:5015-5018
- [26] LIU Yu(刘育), YOU Chang-Cheng(尤长城), ZHANG Heng-Yi(张衡益). *Supramolecular Chemistry (超分子化学)*. Tianjin: Nankai University Press, **2001**: Chapter 7