

• 研究论文 •

含席夫碱基二茂铁-蒽二元化合物的合成及其阳离子多信号识别

赵小芳 曹迁永* 卢鑫 杨震宇 唐建成

(南昌大学化学系 南昌 330031)

摘要 合成了一种含席夫碱基团的二茂铁-蒽二元化合物 **1**, 并研究了其金属离子识别时紫外-可见光谱, 荧光光谱及电化学变化. 在各种金属离子中, **1** 对 Cr^{3+} , Cu^{2+} 及 Hg^{2+} 显示出多种信号响应识别: **1** 位于 407 nm 的 $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Cp}$ 的荷移光谱发生约 100 nm 红移, 且颜色由黄色变为红色, 同时使其 Fe(III)/Fe(II) 电位向阳极移动. 同时, 荧光光谱表明 **1** 仅对 Cr^{3+} 显示荧光增强效应.

关键词 二茂铁-蒽二元化合物; 席夫碱; 金属离子识别; 多信号响应

Ferrocene-anthracene Dyad Bearing Schiff base Donor and Its Multi-respond to Metal Ions

Zhao, Xiaofang Cao, Qian Yong* Lu, Xin Yang, Zhenyu Tang, Jiancheng

(Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031)

Abstract A new ferrocene-anthracene dyad bearing Schiff base donor, **1**, has been synthesized and characterized. Its metal ions recognition ability was investigated by UV-Vis spectra, emission spectra and cyclic voltammetry (CV). Among various metal ions, **1** shows multi-respond to Cr^{3+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} , with a *ca.* 100 nm red-shift of the low energy $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Cp}$ charge transfer located at 407 nm, which can be observed color change from yellow to red by naked eyes, and an anode shift of the Fe(II)/Fe(III) potential. In addition, **1** shows exclusive emission-on sensing to Cr^{3+} .

Keywords ferrocene-anthracene dyad; Schiff-base; metal ions recognition; multi-respond sensing

金属离子在自然环境和生物体内广泛分布, 且在生物体系中起着重要的作用^[1,2]; 同时, 一些过渡金属及重离子超标会导致癌症、肿瘤等^[3]. 因此, 对其易于识别的化学传感器的设计与合成是目前研究的一大热点^[4,5].

根据离子识别时受体分子化学信号变化的种类, 金属离子探针主要分为光化学(包括吸收与发射光谱)及电化学传感器二种. 其中, 二茂铁及其衍生物由于稳定的氧化还原活性及易化学修饰等特点, 在电化学金属离子化学传感器中具有重要的地位^[6,7]. 这类二茂铁金属离子配体与金属离子配位时, 其基于二茂铁基团的化学电位发生正移. 近年研究发现, 在二茂铁配体中引入适当

的荧光团时, 可使配体在金属离子识别时不仅发生电化学信号响应, 同时其荧光及紫外光谱也会发生变化^[8]. 这种多信号响应的化学传感器, 可大大增加金属离子检测的准确性.

利用羰基与氨基缩合反应生成含 $-\text{CH}=\text{N}-$ 双键席夫碱化合物是一类重要的有机配体. 其中含孤对电子对的 N 原子与选择性的金属离子配位后, 可使受体分子中的电子光谱或电化学性质发生变化^[9]. 一些以席夫碱基为识别位点的荧光及电化学阳离子传感器已有相关文献报道^[10,11]. 我们曾报道过系列对阳离子响应的二茂铁受体分子^[12~15]. 在此基础上, 本文合成了一个含席夫碱基

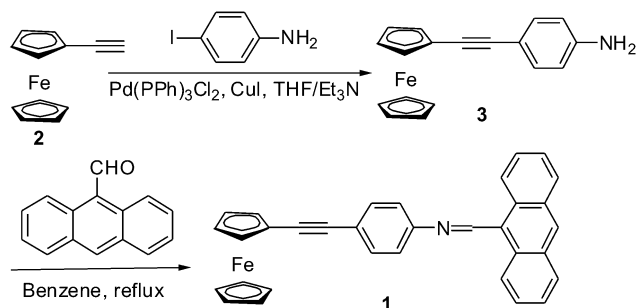
* E-mail: cqyong@ncu.edu.cn

Received October 11, 2011; revised December 7, 2011; accepted January 20, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21162017, 50801037).

国家自然科学基金(Nos. 21162017, 50801037)资助项目.

团二茂铁-蒽二元化合物 **1** (Scheme 1), 其中-CH=N-作为金属离子识别点, 二茂铁基及蒽分别作为电化学及荧光信号单元, 研究其在不同金属离子存在时的紫外光谱、荧光光谱及电化学性质的变化.



Scheme 1

1 实验部分

1.1 试剂、仪器及相关测试

乙炔二茂铁按文献^[16]方法合成, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 从英国 Alfa Aesar 公司购买, 其它试剂及药品(分析纯)购于国药集团化学试剂公司, 无水溶剂按文献方法纯化制备^[17].

使用日本 Shimadzu UV2300 型紫外光谱仪; 美国 PE 公司 Spectrum One 傅里叶转换红外仪(KBr 压片); 美国 Varian 400 MHz 核磁共振仪, 四甲基硅烷(TMS)为内标; 上海辰华电化学工作站 CHI610C; 德国 IKA RET 磁力搅拌器.

电化学相关测试在上海辰华仪器有限公司生产的 CHI610C 电化学工作站上进行, 测试时采用三电极体系, 以铂圆盘电极为工作电极、铂丝电极为对电极、 Ag/Ag^+ 为参比电极(Ag^+ 的浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 六氟磷酸四丁基铵($0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)为支持电解质, 乙腈为溶剂, 测试样品浓度为 $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 测定之前通氮气 15~20 min 除氧, 并在氮气氛围中进行测定.

1.2 配体的合成

1.2.1 化合物 3 的合成

在氮气保护下, 将乙炔二茂铁(**2**) (1.050 g, 5 mmol), 对碘苯胺(1.095 g, 5 mmol), $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (105 mg, 0.15 mmol) 和 CuI (30 mg, 0.15 mmol) 加入三颈瓶中, 并加入 80 mL 无水的正丙胺和四氢呋喃(V/V, 1/1)混合溶液, 在 67°C 下搅拌反应 18 h, 反应停止, 将反应液抽滤, 滤液减压旋干, 粗产品通过硅胶柱分离(洗脱剂: 乙醚/石油醚 V/V, 1:3), 得到淡黄色固体(1.22 g, 81%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS) δ : 3.78 (s, 2H, N-H), 4.20 (s, 2H, C_5H_4), 4.23 (s, 5H, C_5H_5), 4.46 (s, 2H, C_5H_4), 6.62

(d, $J=8.4 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.29 (d, $J=8.4 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H); IR (KBr) ν : 2205 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3357 (N-H), 3439 (N-H) cm^{-1} .

1.2.2 化合物 1 的合成

在氮气保护下, 将化合物 **3** (200 mg, 0.664 mmol) 和 9-蒽甲醛(137 mg, 0.664 mmol)溶于 50 mL 苯中, 再加入 6~7 滴冰醋酸, 反应器接到装有分水器的装置中, 混合物加热回流 12 h, 反应停止后, 趁热过滤, 滤液减压蒸馏浓缩到 10 mL, 慢慢蒸发得到黄色固体, 用二氯甲烷和石油醚的混合溶剂重结晶得到黄色固体 276 mg, 产率: 85%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS) δ : 4.28 (s, 7H, C_P -H), 4.55 (s, 2H, C_P -H), 7.39 (d, $J=8.1 \text{ Hz}$, 2H), 7.53 (t, $J=7.3 \text{ Hz}$, 2H), 7.61 (t, $J=9.6 \text{ Hz}$, 4H), 8.07 (d, $J=8.3 \text{ Hz}$, 2H), 8.59 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$), 8.78 (d, $J=8.7 \text{ Hz}$, 2H), 9.72 (s, 1H); IR (KBr) ν : 2202 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1618 ($\text{CH}=\text{N}$) cm^{-1} ; ESI-MS (ES^+) m/z : 489.2. Anal. calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{FeN}$: C 80.99, H 4.74, N 2.86; found C 80.61, H 4.59, N 2.64.

2 结果与讨论

2.1 合成

化合物 **1** 的合成见 Scheme 1, 以二茂铁为原料, 首先根据文献方法合成出乙炔基二茂铁(**2**). **2** 与对碘苯胺在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$ 催化下经 Sonogashira 偶联反应得到化合物 **3**^[18], **3** 再与 9-蒽甲醛缩合反应高收率得到目标化合物 **1**. 化合物 **1** 的结构通过 ^1H NMR, IR, ESI-MS 及元素分析得到证实.

2.2 电子光谱及电化学性质

与相关含生色团二茂铁化合物的吸收光谱相似^[10,11], 化合物 **1** 在紫外区分别位于 257 nm ($\epsilon=6.4\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 和 300 nm ($\epsilon=1.85\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 处有两个强的吸收峰, 可归属为环戊二烯基与蒽共轭体系内部 $\pi-\pi^*$ 跃迁. 同时, 在可见光区 407 nm 处有一强的低能吸收($\epsilon=1.75\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 可以归属为位于 407 nm 的 $\text{Fe}(\text{II})\rightarrow\text{Cp}$ 的荷移光谱. 以 350 nm 为激发波长, 化合物 **1** 在 390 和 453 nm 处显示出基于蒽的极弱的荧光发射, 这可归因为二茂铁基团强的荧光淬灭作用^[19].

我们同时以循环伏安法(CV)表征了化合物 **1** 的电化学性质(图 1). 以六氟磷酸四丁基铵为支持电解质, 在乙腈溶液中, 化合物 **1** 在 $E_{1/2}=0.196 \text{ V}$ 处(相对于 Ag/Ag^+ 电位)出现一对可逆氧化还原峰, 其峰电流与扫描速度成很好的线性关系, 可归属为 **1** 中二茂铁基 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ 氧化还原电位.

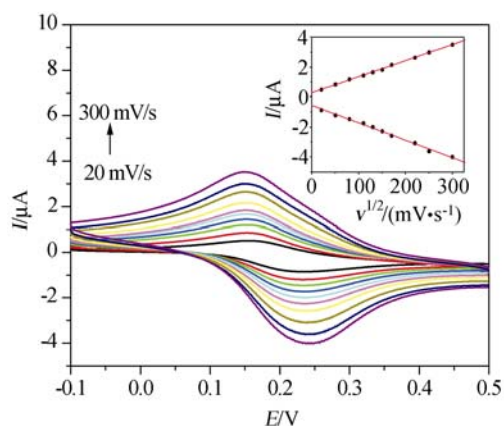


图 1 化合物 **1** 循环伏安曲线随扫描速度的变化谱图(小图: 正负极峰电流和扫描速度 $v^{1/2}$ 之间的线性关系)

Figure 1 CV curves of the **1** showing the changes of current with the scan rate (inset: plots of anodic and cathodic peak currents versus the scan rates $v^{1/2}$)

2.3 阳离子识别吸收光谱及荧光光谱研究

由于 **1** 含有 $-\text{CH}=\text{N}-$ 结构, 其 N 原子能与某些金属离子发生配位作用而有可能使 **1** 的电子光谱及电化学性质发生变化. 因此, 我们首先研究在 **1** 中滴加不同金属离子时的紫外-可见光谱变化. 在乙腈溶液中, 当滴加 2 倍量的不同金属离子(Li^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+})时, **1** 仅对 Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} 发生响应. 随着这三种金属离子的加入, 其位于 407 nm 处的低能吸收分别红移至 497, 508 和 506 nm 处, 且溶液颜色由肉眼可分辨的淡黄色逐渐变成玫红色(图 2).

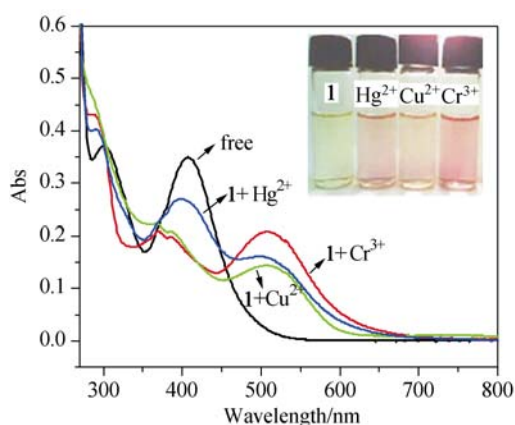


图 2 乙腈溶液 **1** ($20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 中分别滴加 2 倍量 Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} 时的紫外可见光谱(小图: 滴加离子前后颜色变色图)

Figure 2 UV-Vis spectra of **1** ($20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in CH_3CN in the presence of 2.0 equiv. of Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} (inset: photograph of **1** before and after 2.0 equiv. of various metal ions)

图 3 给出了 **1** 中滴加 Cr^{3+} 时吸收光谱变化曲线. 从

图中可以看到, 随着 Cr^{3+} 的加入, 位于 407 nm 处吸收峰逐渐减弱, 同时在 506 nm 处出现一新吸收峰, 且随着金属离子的增加而增强, 当约 2 倍量 Cr^{3+} 加入后该吸收峰达到最大值($\epsilon = 1.05 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). 这种光谱变化可归因于 Cr^{3+} 与 **1** 中 $-\text{CH}=\text{N}-$ 基团发生配位的结果: Cr^{3+} 与 **1** 配位导致环茂二烯基吸电子能力增加, 导致 $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Cp}$ 的荷移光谱发生红移. 这种因阳离子配位作用而使二茂铁受体分子低能吸收光谱红移已有相关文献报道^[10,11,20]. 并且从图中可以发现在 Cr^{3+} 滴定过程中, 分别在 301, 340, 370 及 451 nm 处出现四个明显的等当点, 说明配体与 Cr^{3+} 形成了有确定组成的配合物. Job 曲线表明, **1** 与 Cr^{3+} 的结合比为 2 : 1. Hg^{2+} 与 Cu^{2+} 滴定的实验得到同样的络合结果.

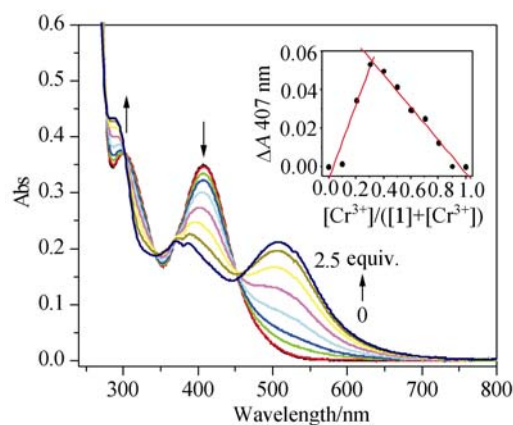


图 3 **1** ($20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在乙腈中滴定 $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ (0~2.5 equiv.) 的紫外-可见吸收谱图(小图: **1** 滴定 $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ 的 Job 曲线)

Figure 3 UV-Vis spectra of **1** ($20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) on titration with $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ (0~2.5 equiv.) in CH_3CN solution (inset: Job's plot of **1** with $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ in CH_3CN solution)

我们同时研究了 **1** 中滴加上述金属离子时荧光光谱变化, 有趣的是, **1** 仅对 Cr^{3+} 产生荧光增强效应(图 4): 随着 Cr^{3+} 滴加量的增大, 其可归属为蒽荧光团位于约 470 nm 处的发射峰逐渐增大, 这种荧光强度增大可能是金属离子与配体的络合作用减弱了二茂铁到蒽的分子内电子转移(ICT)^[21,22]. 而对于 Hg^{2+} 与 Cu^{2+} , 虽然紫外-可见光谱及电化学滴定结果(见下文)表明同样与 **1** 具有好的配位作用, 但由于该金属离子本身的荧光淬灭性质^[23], 而使 **1** 的荧光光谱变化不大.

2.4 阳离子识别电化学性质研究

由于 **1** 中二茂铁基团是很好的电化学活性中心, 当与金属离子配位会影响其化学电位. 因此, 我们通过循环伏安法(CV)研究了不同金属离子对受体分子电位的影响, 与紫外-可见光谱一致, **1** 仅对 Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} 发生响应(图 5A): 当加入 2 当量上述金属离子时, 其半波

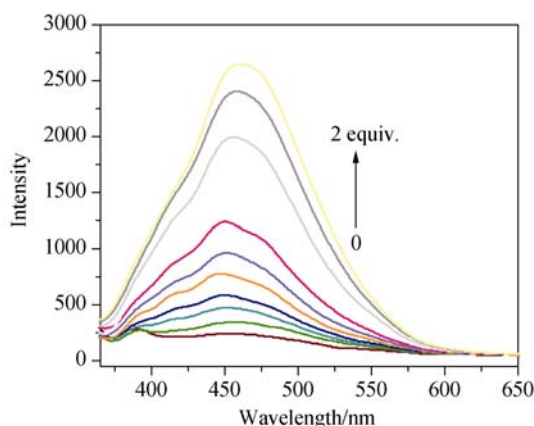


图 4 **1** ($30 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 激发波长 350 nm) 在乙腈溶液中滴加 $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ 的发射光谱

Figure 4 Emission spectra of **1** ($30 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}}=350 \text{ nm}$) on titration with $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ in CH_3CN solution

电位 $E_{1/2}$ 分别正移了 71, 23 及 63 mV. 这种电位的正移

可解释为当金属离子与 **1** 配位后, 增加了环茂二烯基的正电性, 从而使其氧化还原更加困难^[20]. 我们同时研究了 **1** 中滴加不同浓度 Cr^{3+} 时的电位变化, 其 CV 曲线表现“峰移动”性质(图 5B): 随着 Cr^{3+} 浓度增加, **1** 位于 $E_{1/2}=0.196 \text{ V}$ 处氧化还原峰逐渐正移至 $E_{1/2}=0.259 \text{ V}$, 当约 2 倍量 Cr^{3+} 时加入, 该峰基本不变, 表明 Cr^{3+} 与 **1** 发生了配位作用.

2.5 阳离子识别 ^1H NMR 研究

为理解 **1** 与金属离子配位信息, 我们同时研究了 **1** 与 Cr^{3+} 配位时 ^1H NMR 谱变化(图 6). 在 $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (9 : 1, V/V) 溶液中, 当往 **1** 中滴加 Cr^{3+} 时, $-\text{CH}=\text{N}-$ 中的质子 Hc 由 δ 9.75 向低场移动到 δ 12.54, 而相邻其他质子化学位移变化较小, 表明 Cr^{3+} 同 N 原子发生了配位: 金属离子与 N 原子强的配位吸电子效应使得与之相连的质子向低场移动. 根据紫外可见光谱 Job 曲线得出的

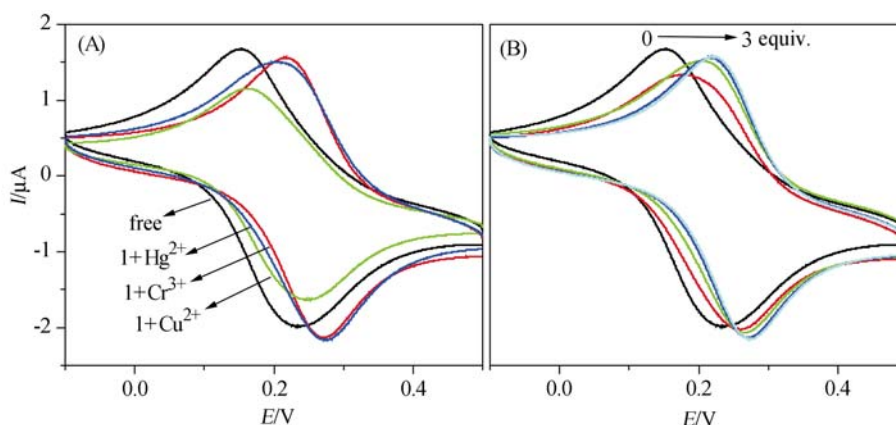


图 5 乙腈溶液中 **1** 滴加 2.0 倍 Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} 时 CV 曲线(A)及 **1** 中滴加不同浓度(0~3.0 倍) Cr^{3+} 时 CV 曲线变化图(B)

Figure 5 CVs of **1** ($200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) upon addition titration 2.0 equiv. Hg^{2+} , Cu^{2+} and Cr^{3+} (A) and titration with Cr^{3+} (0~3.0 equiv.) (B) in CH_3CN solution

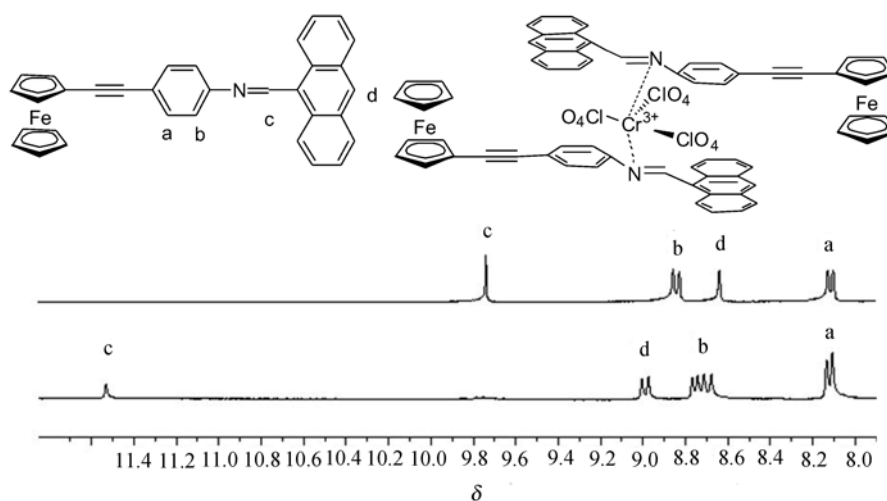


图 6 $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (9 : 1, V/V) 溶液中 **1** 滴加 2 倍量 Cr^{3+} 前(上图)后(下图) ^1H NMR 谱(插图: 可能的络合机理)

Figure 6 Partial ^1H NMR spectra of **1** before (up) and after (down) addition 2 equiv. of Cr^{3+} in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (9 : 1, V/V) solution (inset: possible binding mode)

1 与 Cr^{3+} 的 2 : 1 络合比及核磁结果, 我们给出了其可能的络合机理(见图 6 插图), 这种络合机理同文献报道的结果相一致^[20].

3 结论

以含二茂铁基伯胺和 9-蒽甲醛为原料, 经过缩合反应得到一种含席夫碱基二茂铁-蒽二元化合物 **1**, 并研究了其在不同金属离子存在时紫外-可见光谱、荧光光谱及电化学性质的变化. 通过席夫碱基与金属离子的配位作用, **1** 对选择性的金属离子表明出多重信号响应离子识别. 在乙腈溶液中, **1** 对 Hg^{2+} , Cu^{2+} 及 Cr^{3+} 不仅表现出可通过肉眼分辨颜色变化的紫外-可见光谱响应, 同时使受体分子 Fe(III)/Fe(II) 电位正移, 荧光光谱滴定表明, **1** 仅对 Cr^{3+} 有专一性的荧光增强识别. 由于目前阳离子探针主要为单一信号响应, 我们的研究为设计合成新型多重信号响应阳离子探针提供了新思路.

References

- 1 Renzoni, A.; Zino, F.; Franchi, E. *Environ. Res.* **1998**, 77, 68.
- 2 Que, E. L.; Domaille, D. W.; Chang, C. J. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 1517.
- 3 Turner, F. *Science* **2000**, 290, 1315.
- 4 Quang, D. T.; Kim, J. S. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6280.
- 5 Nolan, E. M.; Lippard, S. J. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3443.
- 6 Beer, P. D.; Cadman, J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 205, 131.
- 7 Beer, P. D.; Hayes, E. J. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 240, 167.
- 8 Molina, P.; Tárraga, A.; Caballero, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3401.
- 9 Cozzi, P. G. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 410.
- 10 Zapata, F.; Caballero, A.; Espinosa, A.; Tárraga, A.; Molina, P. *Org. Lett.* **2007**, 9, 2385.
- 11 Caballero, A.; Garcia, R.; Espinosa, A.; Tárraga, A.; Molina, P. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 1161.
- 12 Cao, Q.-Y.; Zhang, J.-F.; Ren, W.-X.; Choi, K.; Kim, J. S. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 4464.
- 13 Cao, Q.-Y.; Lee, M. H.; Zhang, J.-F.; Ren, W.-X.; Kim, J. S. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 2786.
- 14 Cao, Q.-Y.; Lu, X.; Kuang, R.-Y.; Li, Z.-H.; Yang, Z.-Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, 26, 2158 (in Chinese). (曹迁永, 卢鑫, 匡仁云, 李志华, 杨震宇, 物理化学学报, **2010**, 26, 2158.)
- 15 Cao, Q.-Y.; Lu, X.; Li, Z.-H.; Zhou, L.; Yang, Z.-Y.; Liu, J.-H. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1323.
- 16 Polin, J.; Schottenberger, H. *Org. Synth.* **1996**, 73, 262.
- 17 Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, New York, **1980**, pp. 3~29.
- 18 Negishi, E.; Anastasia, L. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1979.
- 19 Fery-Forgues, S.; Delavaux-Nicot, B. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, 132, 137.
- 20 Caballero, A.; Martínez, R.; Lloveras, V.; Ratera, I.; Vidal-Gancedo, J.; Wurst, K.; Tárraga, A.; Molina, P.; Veciana, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15666.
- 21 Chen, S.-M.; Lu, J.-X.; Sun, C.-D.; Ma, H.-M. *Analyst* **2010**, 135, 577.
- 22 Ramón, M. M.; Félix, S. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4419.
- 23 Fabbri, L.; Poggi, A. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 197.

(A1110112 Cheng, F.)