

研究简报 ·

利用腙类化合物作为检测阴离子的敏感器

周丽丽 张晓宏* 吴世康*

(中国科学院理化技术研究所 北京 100101)

摘要 对四种分子内具有氢给体的电荷转移化合物与阴离子物种间的相互作用进行了研究. 发现含硝基的苯腙化合物(2)有优良的检测 F^- 离子的能力, 相反, 含有羟基的苯腙化合物(3), 虽也能用于 F^- 离子的检测, 但其选择性较差, 而对含氧阴离子 $H_2PO_4^-$ 有一定的响应. 同时研究了另一含羟基的 Schiff 碱类化合物(4), 其对大多数阴离子的变色响应不够明显, 选择性较差. 结合所观察到的实验现象, 对实验结果进行了初步讨论, 并对如何提高敏感器化合物的灵敏度和选择性提出了看法.

关键词 腙类化合物, 阴离子检测, 比色法, 分子识别, 氢键相互作用

Hydrazone Compounds Used as Sensor for Detection of Anions

ZHOU, Li-Li ZHANG, Xiao-Hong WU, Shi-Kang*

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract The interaction between four compounds containing hydrogen bond donors and anionic species have been investigated. It is found that hydrazone (2) with a nitrogroup has excellent ability for the detection of fluoride anion. Although on the contrary, hydrazone (3) with hydroxy group can sense fluoride anion, its selectivity is poor, but it can detect the presence of dihydrogenphosphate anions. As for the Schiff base compound (4), it have no remarkable properties to be used as an anion sensor. The experimental results are discussed preliminary. Some consideration concerned to improve the sensitivity and selectivity of these compounds is suggested.

Key words hydrazone, anion detection, colorimetric method, molecular recognition, hydrogen bond interaction

利用分子间的弱相互作用进行分子识别研究是超分子化学领域中一个重要的研究方向^[1,2]. 在分子识别中, 近年来出现的比色法(Colorimetric)检测, 即可通过肉眼来定性的观察某种阴离子的存在与否, 引起了人们广泛的兴趣. Sessler等^[3]研究过一系列二氨基或二羟基蒽醌类化合物及其它化合物, 以此为敏感材料来分析检测阴离子的存在, 并指出敏感器的作用机制是和氢键的形成有关. 最近在 Hong等^[4,5]的工作中, 则采用了取代的偶氮苯酚(Azophenol)类化合物作为敏感器, 发现当化合物和阴离子相互作用后, 吸收波长可红移达 200 nm. 同时还提出了一些提高阴离子检测选择性的途径. 不久前, Hong等又在其原有分子骨架的基础上引入第二发色团硫脲基, 用以进一步改善对阴离子识别的选择性. 在上述工作的基础上, 我们认为有必要对本方法作进

一步的研究. 本工作中我们以苯腙类化合物为基本骨架, 合成了几种新的敏感材料, 并将它们与一系列阴离子间的作用问题进行了研究, 得到了一些有意义的结果.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-vis 吸收光谱仪 Hitachi U-3010, 核磁共振仪 (300 MHz) Varian Gemini-300.

工作中所用阴离子化合物包括: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , $H_2PO_4^-$, NO_2^- , HSO_4^- , AcO^- 等的四丁基铵盐均系 Aldrich 公司产品, 使用前未作进一步纯化(其中氟化物含结晶水). 化合物(1) (Aldrich 公司), 使用前未作进一步纯化.

* E-mail: zhangxh8@yahoo.com; skwu@95777.com

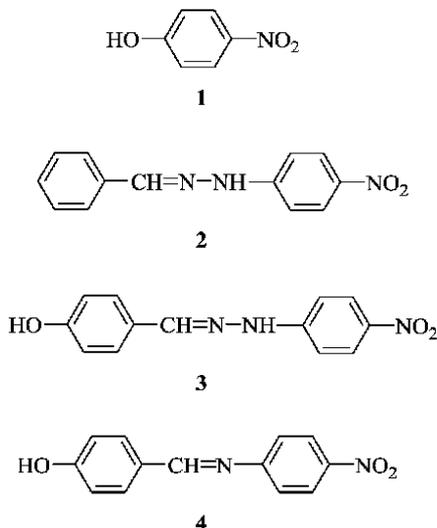
Received January 16, 2003; revised April 9, 2003; accepted April 30, 2003.

国家重点基础研究发展规划项目(No. G2000078100)资助.

化合物 1~4 均能很好地溶于二氯甲烷之中. 所有的比色和光谱实验均在二氯甲烷溶液中进行.

1.2 合成

本工作所研究的化合物结构如下:



苯甲醛对硝基苯脞(2)的合成:将 0.61 g 对羟基苯甲醛(0.005 mol)和 0.76 g (0.005 mol)对硝基苯肼,置于 100 mL 圆底烧瓶中,加乙醇 40 mL,然后加热回流 4 h,蒸除溶剂,得粗产品,用乙醇和水混合溶剂重结晶两次,得纯产物 0.75 g,产率为 61.9%, m. p. 172 ~ 173, $^1\text{H NMR}$ (DMSO, 300 MHz): 8.19 ~ 8.22 (d, 2H, ArH), 8.09 (s, 1H, NH), 7.83 (s, 1H, ArH), 7.70 ~ 7.72 (d, 2H, ArH), 7.41 ~ 7.44 (d, 3H, ArH), 7.14 ~ 7.17 (d, 2H, ArH).

用同样的方法制得 4-(羟基)-苯甲醛-4-(硝基)-苯脞(3):产率 72.3%, m. p. 226 ~ 228, $^1\text{H NMR}$ (DMSO, 300 MHz): 11.13 (s, 1H, ArOH), 9.87 (s, 1H, NH), 8.08 ~ 8.11 (d, 2H, ArH), 7.94 (s, 1H, N=CH), 7.54 ~ 7.56 (d, 2H, ArH), 7.10 (s, 2H, ArH), 6.79 ~ 6.82 (s, 2H, ArH).

N-(4-羟基)-苯基-4-(硝基)-苯甲亚胺(4):产率 86.3%, m. p. 128 ~ 130, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 6.62 ~ 6.65 (d, 4H, ArH), 7.27 (s, 1H, CH=N), 8.06 ~ 8.10 (d, 4H, ArH).

2 结果与讨论

图 1, 2 中列出了 2, 3 在二氯甲烷溶液中加入不同阴离子后的吸收光谱图. 体系中敏感分子——主体化合物的浓度为 10^{-5} mol/L, 阴离子的加入量为主体化合物的 100 倍左右. 在图中可清楚的看到加入阴离子后吸收光谱的变化. 对于化合物 2 可看到它对 F^- 离子的识别有着极好的选择性, F^- 离子的引入能使其颜色由浅黄色变为紫色(从未加 F^- 离子的 375 nm 处红移至 550 nm 处),而突出的是它对其他离子几乎是完全惰性的. 化合物 3 虽对 F^- 离子仍有着较好的识别能力,使溶液的颜色由浅黄色变为紫色. 但对 H_2PO_4^- ,

AcO^- 等含氧阴离子也可产生一定程度的红移,即能使溶液颜色加深.

从吸收光谱中可以看到:化合物 2 与 F^- 离子结合后的吸收由原来的 375 nm 处移至 550 nm 处,化合物 3 在加入 F^- 离子后则从原来的 400 nm 处移至约 560 nm 处. 这可结合两种化合物的结构及其与 F^- 离子作用后的变化进行讨论.

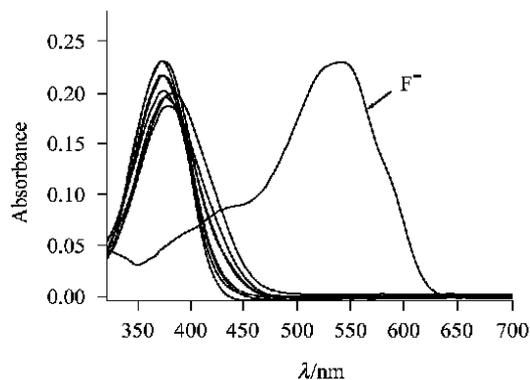


图 1 化合物 2 溶液在加入不同阴离子后吸收光谱的变化
Figure 1 UV-vis absorption spectra of 2 (1×10^{-5} mol/L) after addition of 100 eq. anions

(F^- , H_2PO_4^- , Cl^- , AcO^- , HSO_4^- , Br^- , NO_3^- , ClO_4^- , I^-)

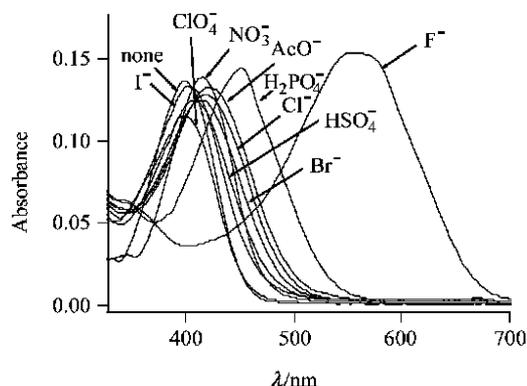


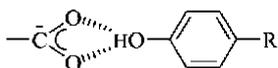
图 2 化合物 3 溶液在加入不同阴离子后吸收光谱的变化
Figure 2 UV-vis absorption spectra of 3 (1×10^{-5} mol/L) after addition of 100 eq. anions

(F^- , H_2PO_4^- , Cl^- , AcO_2^- , HSO_4^- , Br^- , NO_3^- , ClO_4^- , I^-)

从前面的结构式可知:化合物 3 比 2 在端部多一个羟基. 从氢键形成的角度来分析阴离子引入对吸收光谱的变化,可以认为:对于化合物 2,分子中只有一个能和阴离子作用的部位,即脞的 NH 基. 相反,化合物 3 除了有 NH 基外,尚有端部的羟基也能和阴离子相作用. 由于和氢键作用所形成的“产物”在共轭程度上二者的差别,因此化合物 3 在与阴离子作用后吸收光谱移向更长波段也就不足为奇了. 而正是由于化合物 3 有着两个可以作用的部位,因此它的选择性也变差了.

值得注意的是化合物 3 除了能和 F^- 离子作用外,还能和几种含氧阴离子有一定的相互作用,而化合物 2 则无类似

的作用.其原因可认为:化合物 3 的端部含有无空间位阻的羟基,它可以和氢键受体化合物分子方便地形成不同结构的氢键,包括和含氧阴离子形成氢键,如下式:



但在化合物 2 的结构中,不存在端部的羟基,仅有脞上的 NH 基,虽然它也能和含氧阴离子形成氢键,但由于氨基的碱性以及因脞的 NH 基周围存在的位阻作用,使含氧阴离子与其发生相互作用的困难增大,这就造成化合物 2 不能和含氧阴离子作用形成氢键,也就使该化合物表现出具有专一的和 F^- 离子作用的特性,即大大地提高了其选择性.

图 3 中列出了化合物 4 在二氯甲烷溶液中加入不同阴离子后的吸收光谱图.

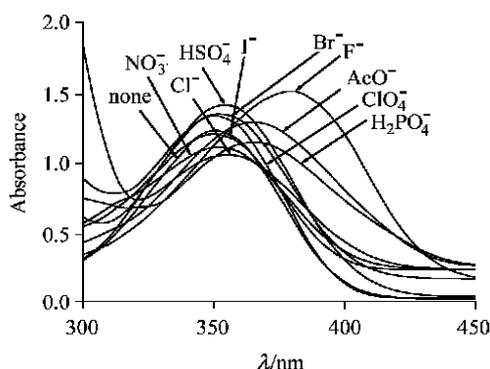


图 3 化合物 4 溶液在加入不同阴离子后吸收光谱的变化

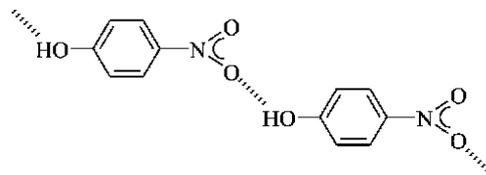
Figure 3 UV-vis absorption spectra of 4 (1×10^{-5} mol/L) after addition of 100 eq. anions

(F^- , $H_2PO_4^-$, Cl^- , AcO^- , HSO_4^- , Br^- , NO_3^- , ClO_4^- , I^-)

图中可以看出:化合物 4 对多种阴离子均有不同程度的红移,除 F^- 离子外,如 $H_2PO_4^-$, AcO^- 均能使溶液由无色变为黄色.但选择性都不能令人满意,因此可以看出与羟基偶氮苯体系不同,含羟基 Schiff 碱型化合物并非有效的用于检测阴离子物种的敏感材料候选者,其原因尚待进一步研究.实验中还观察到:在主体化合物 2~4 的二氯甲烷溶液中,加入 F^- 离子可引起溶液变色.然后再在其中加入质子溶剂(水和乙醇),溶液颜色的变化就会消失,又恢复为原来的颜色.例如,化合物 2, 3 加入 F^- 离子后,再加入质子溶剂,颜色就会由紫色变回原来的颜色(浅黄色).但是,在化合物 3 的二氯甲烷溶液中加入能使其发生颜色变化的 $H_2PO_4^-$ 和 AcO^- 后,再加入质子溶剂(水或乙醇),颜色将不再褪去,而保持不变.这是因为质子溶剂和主体化合物对阴离子作用竞争的结果,说明了质子溶剂更容易与 F^- 离子形成氢键,但与 $H_2PO_4^-$ 和 AcO^- 间的作用就比较弱.

实验中还可看到:化合物 1 对所有检测的阴离子物种都无明确的颜色反应.其原因可能是化合物 1 分子间易于形成

氢键,因此就存在着某种竞争,因此不易与阴离子反应^[6],分子间的氢键形成如下式:



另一可能原因是:这一化合物在结构上过于简单, F^- 离子或其他阴离子的引入,虽然也能与其形成氢键,但产物结构过于简单,因而导致产物的色调变化不够明显.因此可以认为:在对这类作为阴离子物种检测用的敏感材料的结构选择中,一方面要考虑化合物在与阴离子物种作用前后结构的变化情况,即是否有利于发生较大程度的色调改变,或是否能引起吸收光谱发生较大程度上的红移.另一方面则需考虑检测用敏感化合物分子内氢键给体基团的周围情况,以满足敏感分子对某种阴离子物种识别中的特殊选择性.

3 结论

在研究了几种敏感器化合物和阴离子间的相互作用后发现硝基苯脞类化合物 2 对 F^- 离子具有良好的选择性,它对其他多种阴离子均无任何响应,鉴于其对 F^- 具有专一性,有望将化合物 2 作为测定 F^- 离子的有效试剂.另一种硝基苯脞类化合物是在一端部带有羟基的化合物 3,对 F^- 离子也有很好的响应,但它同时也对某些含氧阴离子如 AcO^- 或 $H_2PO_4^-$ 有所响应,表明其选择性较 2 差.带硝基 Schiff 碱化合物 4 对大多数阴离子的变色响应不够明显,它不像硝基偶氮苯类化合物对阴离子所呈现出的良好敏感性.对此现象的原因仍在进一步研究中.

References

- Schmidtchen, E. P.; Berger, M. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1609.
- Mei, M.-H.; Wu, S.-K. *Prog. Nat. Sci.* **2001**, 11, 657.
- Miyaji, H.; Sessler, J. *Angew. Chem., Int. Eng. Ed.* **2001**, 40, 154.
- Lee, K. H.; Lee, H.; Lee, D. H.; Hong, J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5447.
- Lee, D. H.; Lee, H.; Lee, K. H.; Hong, J. *Chem. Commun.* **2001**, 1188.
- Wang, Q.-W.; Yang, Y.-H.; Gao, H.-B. In *Hydrogen Bond in Organic Chemistry*, Tianjin University Press, Tianjin, **1993**, p. 50 (in Chinese).

(王庆文, 杨玉恒, 高鸿宾, 有机化学中的氢键问题, 天津大学出版社, 天津, 1993, p. 50.)