新型萘基修饰四硫富瓦烯衍生物的合成及性质研究

赵邦屯^{*,a} 刘连委^b 李晓川^b 渠桂荣^{*,b}^(a) 洛阳师范学院化学系 洛阳 471022)^(b) 河南师范大学化学与环境科学学院 新乡 453007)

摘要 在 K_2CO_3 存在下, 对甲基苯磺酸酯四硫富瓦烯衍生物 **1** 和 2-萘硫酚反应合成了新型萘基修饰的四硫富瓦烯衍生物 **2**, 并借助核磁、质谱、红外、元素分析等测试手段进行了结构表征。循环伏安法研究表明化合物 **2** 对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 有电化学响应。荧光滴定实验表明, 加入所测的金属离子, 化合物 **2** 的荧光增强, 且 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 离子引起的荧光增强较为显著。因此, 化合物 **2** 可以作为电化学和荧光双重信号检测 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的离子传感器。

关键词 四硫富瓦烯; 萘硫酚; 离子识别

Synthesis and Properties of A Novel Naphthol-Substituted Tetrathiafulvalene Derivative

Zhao, Bangtun^{*,a} Liu, Lianwei^b Li, Xiaochuan^b Qu, Guirong^{*,b}^(a) Department of Chemistry, Luoyang Normal University, Luoyang 471022)^(b) College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007)

Abstract A novel naphthol-substituted tetrathiafulvalene derivative **2** was conveniently synthesized and characterized by 1H NMR, ^{13}C NMR, IR, MS techniques and elemental analysis. The recognition properties for **2** were carried out by CV (cyclic voltammetry) and fluorescence titration methods. The CV experiments show that compound **2** has apparent response to Zn^{2+} and Cd^{2+} . Fluorescence titration experiments indicate that the fluorescence emission intensity of **2** has increased while the detected ions were added independently. Especially, while Zn^{2+} or Cd^{2+} was added, the fluorescence enhancement was more notable. Therefore, the compound **2** could serve as a dual optical-electrochemical chemosensor for Zn^{2+} and Cd^{2+} ions.

Keywords tetrathiafulvalene; naphthalene thiol; ions recognition

由于具有特有的氧化还原性质和优良的供电子能力, 四硫富瓦烯(TTF)及其衍生物广泛应用于基于氧化还原开关的离子传感器的研究^[1~3]。通常对于 TTF 离子传感器的研究主要是在 TTF 骨架上引入带有键合位点的基团, 如冠醚、硫杂冠醚、氮杂冠醚、酰胺键、吡啶基等, 然后通过检测离子与含有键合位点的 TTF 化合物相互作用的电信号的变化, 从而实现对特定离子的识别。2009 年, 朱玉兰等^[4]综述了基于 TTF 阳离子化学传感器的研究进展。同时, 基于 TTF 阴离子化学传感器的研究亦有报道^[5,6]。由于识别离子的电信号变化微弱, 响应不专一, 选择性较低, 近年来, 基于 TTF 的光、电传感器研究受到广泛关注, 并取得了重要进展^[5,7]。2-萘硫酚中包含 S 杂原子, 能够键合金属离子, 且具有良好

的荧光性质^[8~10]。如果将 TTF 单元和 2-萘硫酚单元连接起来, 有望得到具有光、电双重信号检测的离子传感器。本文通过简便的方法, 合成了萘基修饰的四硫富瓦烯衍生物 **2**, 合成路线如 Scheme 1 所示, 并利用荧光光谱法和电化学方法研究了其对金属离子的光、电识别行为。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用试剂均为分析纯, 反应和荧光实验的溶剂在使用前均按照标准干燥方法进行处理。化合物 **1** 参照文献^[11]合成。仪器有 XT4A 显微熔点测定仪, 温度未校正; Bruker DPX 400 MHz 核磁共振仪(内标: TMS); Voyager

* E-mail: zbt@lynu.edu.cn; quguir@sina.com

Received June 26 2011; revised December 25, 2011; accepted January 6, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20872058, 21172105).

国家自然科学基金(Nos. 20872058, 21172105)资助项目。

Scheme 1

MALDI-TOF 质谱仪; Nocolet 6700 傅立叶红外光谱仪; Flash 1112 元素分析仪; 上海辰华仪器公司 CHI620C 电化学工作站; 日立 F-4500 荧光分光光度计。

1.2 2,3-二[2-(2-萘基硫)-乙基硫]-6,7-二甲基硫四硫富瓦烯(2)的合成

氩气保护下, 将 2-萘硫酚(133.96 mg, 0.84 mmol)、无水 K_2CO_3 (461.47 mg, 3.34 mmol) 加入到含有四硫富瓦烯 **1** (253.2 mg, 0.33 mmol) 的无水乙腈(50 mL)溶液中, 回流反应 24 h。停止反应后, 冷却至室温, 过滤, 并用氯仿洗涤滤渣, 滤液旋干得粗产品, 三氯甲烷/石油醚 ($V:V=1:5$) 柱层析分离得黄色固体 **2**, 产率为 87.2%。m.p. 93~96 °C. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 7.74~7.78 (m, 8H, ArH), 7.40~7.46 (m, 6H, ArH), 3.20~3.24 (m, 4H, ArSCH₂), 3.00~3.04 (m, 4H, SCH₂), 2.40 (s, 6H, SCH₃); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 132.2, 128.9, 128.2, 128.1, 127.8, 127.8, 127.7, 127.4, 126.8, 126.1, 111.8, 109.7, 35.6, 33.9, 19.3; IR ν : 3048, 2912, 1499, 1417, 1336, 1266, 1200, 1132, 1066, 958, 942, 891, 844, 809, 771, 761, 734 cm^{-1} ; MS (MALDI-TOF) m/z : 732.1 [M^+]. Anal. calcd for $C_{32}H_{28}S_{10}$: C 52.42, H 3.85; found C 52.38, H 3.88.

1.3 性质测定

1.3.1 电化学测试

电化学实验采用标准的微型单室三电极体系, 以铂电极($\phi=2$ mm)作为工作电极, Ag-AgCl 电极作为参比电极, 铂丝电极作为对电极, 以 $0.1\ mol\cdot dm^{-3}$ 的 $n-Bu_4NPF_6$ 作为支持电解质, 扫描速度为 $100\ mV\cdot s^{-1}$, 样品浓度为 $5\times 10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}$, 二氯甲烷/乙腈($V:V=1:1$)作溶剂。每次实验前, 工作电极均用 Al_2O_3 粉末在鹿皮上打磨, 并用二次蒸馏水和丙酮冲洗, 干燥后使用。测定的金属离子均为其高氯酸盐。

1.3.2 荧光测试

在室温条件下, 试样置于 1 cm 荧光比色皿中, 固定荧光激发波长为 269 nm, 入射和发射狭缝为 10 nm, 发

射波长为 349 nm, 扫描荧光光谱。样品浓度为 $2.0\times 10^{-5}\ mol\cdot dm^{-3}$, 溶剂为二氯甲烷/乙腈($V:V=1:1$), 测定的金属离子均为其高氯酸盐。

2 结果与讨论

2.2 化合物 2 的合成

利用氰基的保护和去保护程序可以制备含有羟基的 TTF 衍生物, 通过磺酰化反应得到羟基活化的 TTF 衍生物 **1**。在碳酸钾存在下, 其与 2-萘硫酚反应得到了富含硫原子的萘基修饰的 TTF 衍生物 **2**, 方法简便, 产率较高。

2.2 电化学性质

由图 1 和表 1 可知, 化合物 **2** 表现出 TTF 体系所特有的两组可逆的单电子氧化还原峰(对应的阳极峰电位和阴极峰电位之差非常接近 $0.060\ V$)。同时, 目标化合物 **2** 与 2,3,6,7-四硫甲基四硫富瓦烯模型化合物 $TTF(SMe)_4$ 相比, 其第一、二半波电位均发生了正移, 可能是由于 **2** 中 TTF 单元相连的 2-萘硫乙基的吸电子效应, 使得 TTF 中心的电子云密度降低, 从而半波电位增大。

图 1 化合物 2 的循环伏安曲线

Figure 1 Cyclic voltammograms of compound 2

表 1 化合物 2 的氧化还原电位(V)

Table 1 Redox potential (V) of compound 2

化合物	E_1^{ox}	E_1^{red}	$E_{1/2}^1$	E_2^{ox}	E_2^{red}	$E_{1/2}^2$
$TTF(SMe)_4$	0.536	0.467	0.502	0.819	0.750	0.785
2	0.590	0.522	0.556	0.908	0.843	0.876

2.3 电化学识别性质

从表 2 可以看出: 向化合物 **2** 中分别加入 3 equiv. 的 Li^+ , K^+ , Pb^{2+} , Mn^{2+} 和 Ag^+ 离子的高氯酸盐, 氧化还原峰电位没有明显的变化(变化值在误差范围内); 而加入 Na^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} 离子时, 氧化还原峰电位均有明显的负移, 这可能由于化合物 **2** 中的四个硫原子与离子发生络合作用, 降低了 2-萘硫基的吸电子能力, 使得 TTF 单

元更容易被氧化. 并且当加入 3.0 equiv. 时, 变化达到最大值, Zn^{2+} 的变化较大, Na^{+} 的变化较小. 实验表明化合物能够选择性的识别 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} .

表 2 加入金属离子后化合物 2 的氧化峰电位(mV)变化

Table 2 The oxidation potential changes (mV) of compound 2 upon the added metal ions

Added M^{n+}	$\Delta E_1^{\text{ox}}/\text{mV}$	$\Delta E_2^{\text{ox}}/\text{mV}$
3.0 equiv. Li^{+}	1	1
3.0 equiv. Na^{+}	-23	-24
3.0 equiv. K^{+}	3	1
3.0 equiv. Zn^{2+}	-40	-40
3.0 equiv. Cd^{2+}	-35	-37
3.0 equiv. Pb^{2+}	3	3
3.0 equiv. Mn^{2+}	-5	-4
3.0 equiv. Ag^{+}	-4	-3

2.4 荧光识别性质

加入不同金属离子, 目标化合物 2 在 349 nm 处的荧光强度都明显增强, 且 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 引起的变化较大, 见图 2. 荧光变化的可能机理如下: 加入离子前, 化合物 1 中和萘环直接连接的硫原子导致分子内光诱导电子转移(PET), 使得其荧光较弱. 当加入金属离子时, 由于配位作用, 分子内的光诱导电子转移受阻, 荧光强度增大, 尤其是 Zn^{2+} 引起的荧光增强最为显著, 而 Cd^{2+} 次之. 根据 Stern-Volmer 方程^[12], 计算知其与 Zn^{2+} 或 Cd^{2+} 的络合计量比均为 1 : 1. 通过非线性最小二乘法拟合 $2 \cdot \text{Zn}^{2+}$ 和 $2 \cdot \text{Cd}^{2+}$ 的络合常数($\lg K_s$)分别为 3.93 和 3.54. 因此, 化合物 2 能够选择性地键合 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} . 化合物 2 与 Zn^{2+} 作用的荧光光谱变化和拟合见图 3.

图 2 在不同离子存在的条件下化合物 2 在 349 nm 处的荧光强度变化($\Delta F/F_0$)

Figure 2 Fluorescence intensity changes ($\Delta F/F_0$) of 2 at 349 nm in the presence of different metal ions $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ($V:V=1:1$), $[2]=2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{M}^{n+}]=1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\lambda_{\text{ex}}=269 \text{ nm}$

图 3 化合物 2 的 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ($V:V=1:1$) 溶液中逐渐加入 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ($0 \sim 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 从 a 到 o) 荧光光谱的变化

插图: 非线性最小二乘法分析荧光强度的变化来计算络合常数($\lg K_s$) ($\lambda_{\text{ex}}=269 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=349 \text{ nm}$)

Figure 3 Fluorescence spectral changes of 2 ($2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) upon addition of $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ($0 \sim 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, from a to o) to $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ($V:V=1:1$)

Inset: the nonlinear least-squares analysis of the differential intensity (ΔF) for determining the complex formation constant ($\lg K_s$) ($\lambda_{\text{ex}}=269 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=349 \text{ nm}$)

3 结论

本文设计合成了含有萘基的四硫富瓦烯衍生物 2. 电化学识别研究发现, 化合物 2 对金属离子 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 有响应. 荧光滴定实验表明: 加入金属离子, 2 的荧光增强, 且 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 离子引起的荧光增强较为显著. 因此, 目标化合物 2 可以作为电化学和荧光双重检测 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的光电传感器.

References

- [1] Canevet, D.; Sallé, M.; Zhang, G. X.; Zhang, D. Q.; Zhu, D. B. *Chem. Commun.* **2009**, 17, 2245.
- [2] Chen, T.; Liu, W.-J.; Cong, Z. Q.; Yin, B. Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, 25, 570 (in Chinese). (陈铁, 刘武军, 丛志奇, 尹炳柱, 有机化学, **2005**, 25, 570.)
- [3] Zhao, B. T.; Zhou, Z.; Yan, Z. N.; Belhadj, E.; Derf, F. L.; Sallé, M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 5815.
- [4] Tian, L.-B.; Zhu, Y.-L.; Yin, Q.-F.; Cao, L. *Chem. Reag.* **2009**, 31, 895 (in Chinese). (田礼彬, 朱玉兰, 尹起范, 曹丽, 化学试剂, **2009**, 31, 895.)
- [5] Beijer, C.; Park, J. S.; Silvera, E. S.; Sessler, J. L. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7745.
- [6] Lee, M. H.; Cao, Q. Y.; Kim, S. K.; Sessler, J. L.; Kim, J. S. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 870.
- [7] Johnston, B.; Goldenberg, L. M.; Bryce, M. R.; Katak, R. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 189.
- [8] Neyroz, P.; Franzoni, L.; Menna, C.; Spisni, A.; Masotti, L. *J. Fluoresc.* **1996**, 6, 127.

- [9] Hara, S.; Tsuchie, M.; Tsujioka, R.; Kimura, M.; Fujii, M.; Kuroda, T.; Ono, N. *Anal. Sci.* **2000**, *16*, 287.
- [10] Zohrehvand, S.; Evans, C. H. *Polym. Int.* **2005**, *54*, 744.
- [11] John, D. E.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Howard, J. A. K. *Syn-thesis* **2000**, 824.
- [12] Chowdhury, S.; Bhethanabotla, V. R.; Sen, R. *Microsc. Microanal.* **2010**, *16*, 725.

(Qin, X.; Fan, Y.)