

## 高选择性氟离子识别受体的设计与识别机理

郭琳 张焯 江云宝<sup>\* \*</sup>

(厦门大学化学系 现代分析科学教育部重点实验室 厦门 361005)

**摘要** 将酰胺识别基团耦合至基态具有分子内电荷转移特征的对硝基苯基偶氮苯胺分子中,设计合成了受体分子 *N*-苯甲酰基-4-(4-硝基苯基偶氮基)苯胺 (**3**),对氟离子表现出极高的识别选择性.乙腈中该受体 **3** 的最大吸收峰位于380 nm,加入氟离子后,该吸收峰强度逐渐减弱,同时在530 nm处出现新的吸收峰,后者为受体分子与氟离子形成的1:1配合物的吸收峰.溶剂极性效应实验表明,该吸收峰具有电荷转移特征.引入氟离子后受体 **3** 溶液的颜色由浅黄色转变为紫红色,可实现氟离子的肉眼检测.<sup>1</sup>H NMR 滴定受体分子 **3** 与阴离子间的氢键作用本质提供了直接证据.

**关键词** 偶氮苯,氟离子,阴离子识别,电荷转移

## Design of a Fluoride-Selective Colorimetric Receptor and Its Fluoride Recognition Mechanism

GUO, Lin ZHANG, Xuan JIANG, Yun-Bao<sup>\*</sup>

(Department of Chemistry and the MOE Key Laboratory of Analytical Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** This paper will report the design and synthesis of a fluoride-selective colorimetric receptor, *N*-benzoyl-4-(4-nitrophenylazo)aniline, **3**, in which amide as recognition group was coupled to 4-(4-nitrophenylazo)aniline (**2**) of ground-state intramolecular charge transfer character. It was found that **3** had an absorption maximum at 380 nm in acetonitrile, which decreased gradually upon addition of F<sup>-</sup>. A new band peaked at 530 nm appeared, which turned the solution from light yellow to purplish red. The new band due to the hydrogen bonding complex of **3** with F<sup>-</sup> was shown to be of charge transfer character by the observation of a substantial red shift with increasing solvent polarity. <sup>1</sup>H NMR titrations confirmed hydrogen bonding interaction between **3** and F<sup>-</sup>.

**Key words** azobenzene, fluoride ion, anion recognition, charge transfer

阴离子在医学、环境和生命科学中发挥着重要的作用,设计与合成对阴离子具有选择性识别功能的受体分子已成为目前超分子化学领域的热点课题之一<sup>[1,2]</sup>.其中,肉眼识别体系的建立因检测方便而尤受关注<sup>[3,4]</sup>.含有偶氮基团的受体分子,基态时可发生分子内电荷转移(CT),具有较大的偶极矩,利用其对介质环境的敏感性可望发展一类高效的阴离子显色体系. Hong 等<sup>[5,6]</sup>报道了偶氮酚类受体分子 **1**(图1),酚羟基作为电子给体,通过苯环与电子受体硝基形成大的共轭体系,阴离子与酚羟基的结合,增加酚羟基上氧原子的电荷密度,促进受体的分子内电荷转移,诱使受体分子的CT吸收带红移至可见光区,从而实现阴离子的肉眼识

别.

阴离子受体一般包含识别阴离子的受体基团和表达阴离子识别作用的信号报告基团,两者可直接或通过连接臂相连.对硝基苯基偶氮苯胺 **2**(图1)与受体 **1**相比,基态时更易发生分子内电荷转移,可尝试作为阴离子受体的报告基团;酰胺基团是良好的阴离子识别基团<sup>[7,8]</sup>,我们将其耦合至对硝基苯基偶氮苯胺分子中,设计合成了受体分子 **3**(图1).结果表明,受体 **3**在乙腈中可高灵敏、高选择性地识别氟离子,溶液的颜色由浅黄色转变为紫红色,达到氟离子肉眼检测的目的.

\* E-mail: ybjiang@xmu.edu.cn; Tel/Fax: 0592-2185662.

Received April 19, 2004; revised and accepted July 2, 2004.

国家自然科学基金(No. 20175020)、福建省自然科学基金(No. D0220001)、教育部优秀青年教师奖励计划(2001)和德国大众基金(No. I/77072)资助项目.

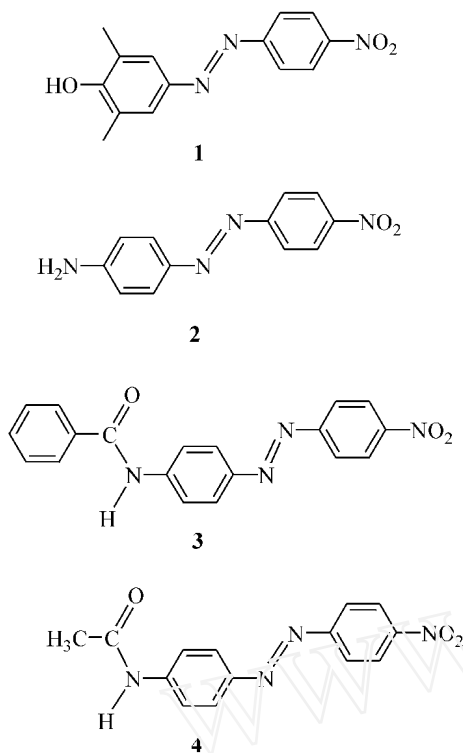


图1 4-(4-硝基苯基偶氮基)-2,6-二甲基苯酚(1), 4-(4-硝基苯基偶氮基)苯胺(2), *N*-苯甲酰基-4-(4-硝基苯基偶氮基)苯胺(3), *N*-乙酰基-4-(4-硝基苯基偶氮基)苯胺(4)的分子结构

Figure 1 Structures of 4-(4-nitrophenylazo)-2,6-dimethylphenol (1), 4-(4-nitrophenylazo)aniline (2), *N*-benzoyl-4-(4-nitrophenylazo)aniline (3), *N*-acetyl-4-(4-nitrophenylazo)aniline (4)

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Varian Cary 300 紫外-可见吸收光谱仪(1 cm 石英液池); Nicolet AVATAR FTIR 360 红外光谱仪(KBr 压片)和 Varian Unity<sup>+</sup> 500 MHz 核磁共振仪(DMSO-*d*<sub>6</sub>, TMS 内标).

苯甲酸(分析纯, 广东西陇化工厂); 氯化乙酰(化学纯, 上海余山化工厂); 氯化亚砷(分析纯, 上海化学试剂公司); 对硝基苯基偶氮苯胺(95%, Acros), 使用前1,4-二氧六环重结晶纯化; 四丁基氯化铵、四丁基磷酸二氢铵、四丁基硫酸氢铵为 Acros 产品; 四丁基乙酸铵由四丁基氢氧化铵水溶液与冰醋酸中和反应制得. 环己烷、乙醚、二氯甲烷和乙腈等有机溶剂均为分析纯, 光谱测试前经蒸馏纯化.

### 1.2 *N*-苯甲酰基-4-(4-硝基苯基偶氮基)苯胺(3)的合成

0.005 mol 苯甲酸与 2 mL 氯化亚砷于 80 °C 下回流 4 h, 得苯甲酰氯. 0.005 mol 对硝基苯基偶氮苯胺溶于 25 mL 1,4-二氧六环, 加入少量三乙胺, 搅拌下慢慢滴加上述苯甲酰氯的 1,4-二氧六环溶液, 室温反应 4~6 h, 减压蒸去溶剂, 剩余固体分别用 0.1 mol L<sup>-1</sup> 盐酸和氢氧化钠溶液洗涤, 丙酮重

结晶得到纯品. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz) : 13.028 (s, 1H), 8.259 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.602~7.362 (m, 11H); IR (KBr) : 3420, 3380, 1675, 1683, 1610, 1588, 1500 cm<sup>-1</sup>.

### 1.3 *N*-乙酰基-4-(4-硝基苯基偶氮基)苯胺(4)的合成

0.005 mol 对硝基苯基偶氮苯胺溶于 25 mL 1,4-二氧六环中, 加入少量三乙胺, 搅拌下慢慢滴加 0.005 mol 氯化乙酰的 1,4-二氧六环溶液, 室温反应 4~6 h, 减压蒸去溶剂, 所得固体分别用 0.1 mol L<sup>-1</sup> 盐酸和氢氧化钠溶液洗涤, 丙酮重结晶得到纯品. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz) : 10.409 (s, 1H), 8.420 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 8.046~7.841 (m, 6H), 2.122 (s, 3H). IR (KBr) : 3307, 2922, 1672, 1591, 1540, 1345 cm<sup>-1</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱测定

图2所示为乙腈中氟离子存在时受体3的吸收光谱. 受体3的最大吸收峰位于380 nm, 加入氟离子(四丁基铵盐)时, 该吸收峰强度逐渐减弱, 同时在530 nm处出现新的吸收峰, 其吸光度随 F<sup>-</sup> 浓度的提高而增强, 并可于226, 245, 326和426 nm处观察到四个清晰的等吸收点, 表明受体分子3与 F<sup>-</sup> 形成了具有确定组成的阴离子配合物. 此时溶液由浅黄色转变为紫红色.

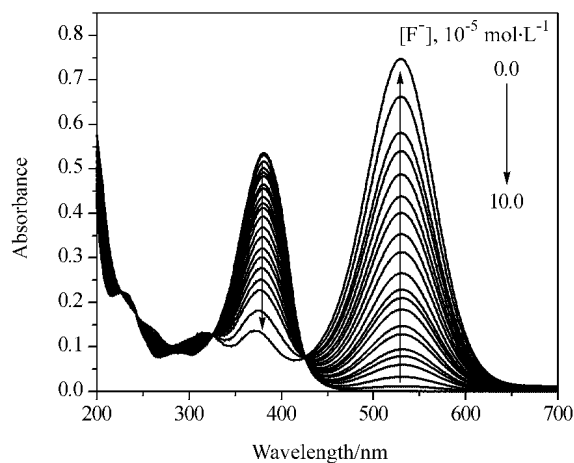


图2 乙腈中氟离子存在时受体3的吸收光谱

Figure 2 Absorption spectra of 3 in acetonitrile in the presence of increasing amount of F<sup>-</sup>

[3] = 1.0 × 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. F<sup>-</sup> existed in Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>F<sup>-</sup>

相同的条件下, 考察了 AcO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 对受体3的吸收光谱的影响. 图3a为10倍量的 F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 存在下受体3的吸收光谱. 由图可知, AcO<sup>-</sup> 与 F<sup>-</sup> 的作用类似, 均于530 nm处出现新的吸收峰, 但 AcO<sup>-</sup> 存在时其吸光度值远远小于 F<sup>-</sup>; H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 对受体3的吸收光谱几无影响. 从受体3的吸收光谱滴定曲线(图3b)可

以看出,受体 3 对  $F^-$  表现出灵敏的高选择性识别作用. 摩尔比法测得受体 3 与  $F^-$  的结合计量比为 1:1. 根据 530 nm 处吸光度值随阴离子浓度的变化关系曲线,采用非线性拟合方法<sup>[9]</sup>得到受体 3 与阴离子的结合常数分别为  $F^-$ :  $(1.72 \pm 0.08) \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$  >  $H_2PO_4^-$ :  $(2.17 \pm 0.19) \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$  >  $HSO_4^-$ :  $(1.02 \pm 0.97) \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ , 结合常数变化顺序与阴离子的碱性顺序一致.

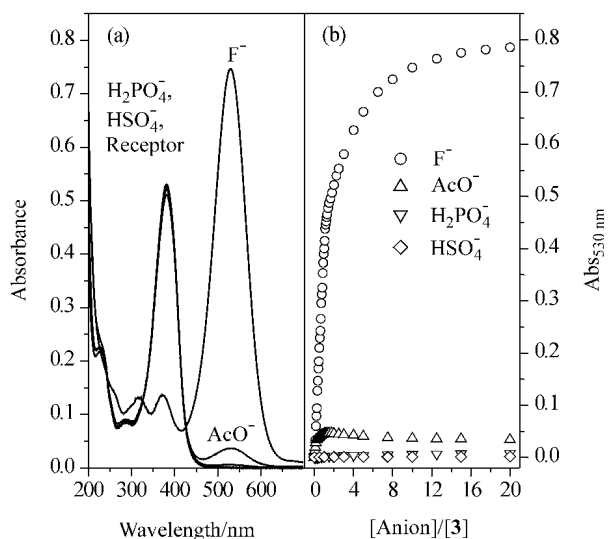


图 3 (a) 乙腈中 10 倍量的  $F^-$ ,  $AcO^-$ ,  $H_2PO_4^-$  和  $HSO_4^-$  存在下受体 3 的吸收光谱; (b) 受体 3 吸光度对阴离子的滴定曲线  
Figure 3 (a) Absorption spectra of 3 in acetonitrile in the presence of 10 eq. of anion; (b) Plots of absorbance of 3 at 530 nm as a function of anion concentration

$$[3] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}. \text{ Anions } (X^- \text{'s}) \text{ existed in } Bu_4N^+ X^-$$

## 2.2 溶剂效应

图 4a 所示为环己烷 (CHX)、乙醚 (DEE)、二氯甲烷 ( $CH_2Cl_2$ ) 和乙腈 (ACN) 中受体 3 的吸收光谱. 3 在上述四种溶剂中的主要吸收带位于 375 nm 左右, 摩尔吸光系数在  $10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ L}$  数量级, 说明系  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收. 溶剂由环己烷, 经乙醚、二氯甲烷改变为乙腈时, 极性逐渐提高, 该吸收带发生红移 (368 nm  $\rightarrow$  380 nm), 表现出电荷转移 (CT) 特征. 已知, 受体分子 1 在氯仿中的电荷转移吸收带位于 380 nm 附近<sup>[5]</sup>, 说明 1 和 3 的基态电荷转移过程类似. 阴离子配合物 3  $\cdot F^-$  在不同极性溶剂中的吸收光谱示于图 4b. 乙醚中配合物的最大吸收峰为 502 nm, 随溶液中乙腈含量增加, 溶剂极性提高, 该吸收峰逐渐红移至 530 nm, 类似地表现出电荷转移特征. 这一结果表明, 阴离子与受体的结合进一步促进了分子内电荷转移的程度, 于更长波长处出现新的电荷转移吸收峰.

## 2.3 识别机理探讨

受体 3 与  $F^-$  共存时乙腈溶液呈紫红色, 若向其中引入少量的质子性溶剂如甲醇, 发现随醇的加入量递增, 溶液红色逐渐褪去, 吸收光谱上 530 nm 处阴离子配合物的吸收峰

相应地减弱, 而 380 nm 处受体的吸收峰逐渐增强至未加入氟离子时的状态; 这是由于甲醇分子与氟离子竞争受体 3 分子中的氢键结合位点所致<sup>[10]</sup>, 反映了阴离子与受体分子间的氢键作用本质.

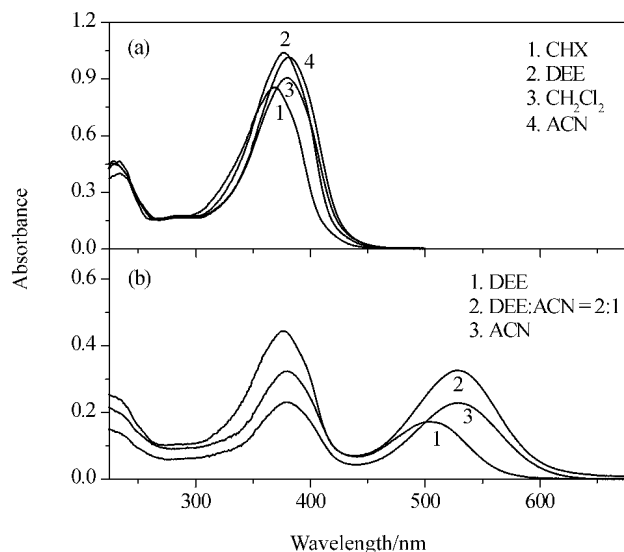


图 4 (a) CHX, DEE,  $CH_2Cl_2$  和 ACN 中受体 3 的吸收光谱; (b) 阴离子配合物 3  $\cdot F^-$  在不同极性溶剂中的吸收光谱  
Figure 4 (a) Absorption spectra of 3 in CHX, DEE,  $CH_2Cl_2$ , ACN. (b) Absorption spectra of 3  $\cdot F^-$  in solvents of varied polarity

为进一步阐明受体 3 与氟离子间的氢键作用, 尝试了  $^1H$  NMR 滴定实验<sup>[11]</sup>.  $DMSO-d_6$  中受体分子 3 的 NH 质子化学位移为 13.028, 随  $F^-$  浓度提高, 该质子峰的积分面积逐渐减少直至完全消失, 表明受体分子的酰胺 NH 质子作为氟离子结合位点参与了氢键的形成; 与此同时, 受体分子硝基苯环上芳香质子的化学位移逐渐向高场移动, 这是由于氟离子与受体分子结合后, 酰胺氮原子上的电荷密度增大, 促进了受体分子内由胺基向硝基的电荷转移, 该苯环上的电荷密度相应增大, 芳香质子的化学位移向高场移动.

受体分子 3 中的苯甲酰苯胺部分基态时几乎为平面构型<sup>[12]</sup>, 且具有一定的刚性, 这一结构特点可能使受体分子与阴离子的结合更为有利. 为阐明该机理我们设计了模型化合物 4 (图 1), 其中苯甲酰基为乙酰基取代. 实验发现, 受体 4 在乙腈中对本文所涉及的阴离子均无任何响应. 一方面, 4 在乙腈中的主要吸收带位于 360 nm, 与 3 相比其电荷转移的程度较小, 对介质环境变化的灵敏度低. 另一方面, 由核磁数据可以看出, 受体 3 分子中 NH 质子的化学位移为 13.028, 而受体 4 分子中 NH 质子的化学位移为 10.409, 说明受体 4 分子中 NH 的酸性不及受体 3 的, 从而影响其与阴离子的结合. 另外, 由于受体分子 3 中苯甲酰苯胺部分的平面构型, 其苯甲酰苯环上的芳香质子协助参与其与阴离子的氢键作用 (图 5). 而受体分子 4 中的乙酰基空间自由度较高, 不能有效地预组装而提供合适的阴离子结合位点. 可见, 苯甲酰苯环在受体分子 3 识别阴离子的过程中具有重要的作用.

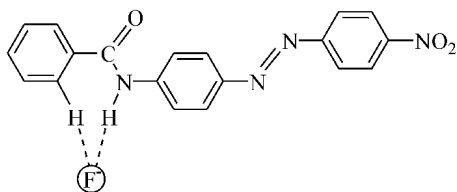


图5 受体分子3与氟离子的结合模型

Figure 5 Binding mode in 3·F<sup>-</sup> complex

### 3 结论

将苯甲酰胺基团耦合至对硝基苯基偶氮苯胺分子中,设计合成了受体分子3.该分子在基态时发生分子内电荷转移(CT),对介质环境敏感,引入氟离子后,酰胺氮原子上的电荷密度增加,促进其分子内由胺基向硝基的电荷转移,诱使受体分子3的CT吸收带红移至可见光区,溶液的颜色由浅黄色转变为紫红色,从而实现了对氟离子的裸眼检测.

本文为“庆贺蔡启瑞教授九十华诞暨执教五十八年”征文

### References

- Martínez-Máñez, R.; Sancenón, F. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419.
- Ed.: Gale, P. A. *Coord. Chem. Rev.* (Special issue on anion receptors) **2003**, *240*, 1~226.
- Vázquez, M.; Fabbizzi, L.; Taglietti, A.; Pedrido, R. M.; González-Noya, A. M.; Bermejo, M. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1962.
- Gunnlaugsson, T.; Kruger, P. E.; Lee, T. C.; Parkesh, R.; Pfeffer, F. M.; Hussey, G. M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6575.
- Lee, K. H.; Lee, H. Y.; Lee, D. H.; Hong, J.-I. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5447.
- Lee, D. H.; Lee, K. H.; Hong, J.-I. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 5.
- Dudic, M.; Lhotak, P.; Stibor, I.; Lang, K.; Proskova, P. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 149.
- Platek, P.; Jurczak, J. *Chem. Commun.* **2002**, 2450.
- Connors, K. A. *Binding Constants, the Measurement of Molecular Complex Stability*, John Wiley & Sons, New York, **1987**, p. 147.
- Lee, D. H.; Lee, H. Y.; Lee, K. H.; Hong, J.-I. *Chem. Commun.* **2001**, 1188.
- Shoolery, J. N.; Huggins, C. M.; Pimental, G. C. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1244.
- Zhang, X. *Ph. D. Dissertation*, Xiamen University, Xiamen, **2003** (in Chinese).  
(张焯, 博士论文, 厦门大学, 厦门, 2003.)

(A0404191 CHENG, B.; DONG, H. Z.)