

* 学术论文 *

一种对铜离子(II)具特征识别能力的敏感器研究*

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2,6-双(2-苯并咪唑)吡啶(2)及其衍生物(1)的荧光光谱进行了测定,并分别研究了它们和不同金属离子间的络合作用,发现衍生物(1)有着对 Cu^{2+} 离子的特征识别能力.相反,化合物(2)则并不呈现出类似的特征性,而能以不同的络合能力和多种不同金属离子相作用.对上述现象进行了详细的分析讨论,认为这一特征识别能力的出现可能和衍生物(1)在极性溶剂二甲基甲酰胺中能形成环状结构有着密切关系.

关键词 2,6-双(2-苯并咪唑)吡啶及其衍生物 荧光敏感器 金属阳离子识别

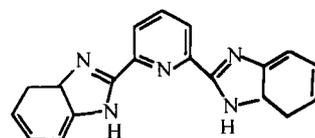
2,6-双(2-苯并咪唑)吡啶(2,6-Bis(benzimidazol-2-yl)pyridine)(BBP)作为一种三齿配体化合物,由于其优良的络合能力而受到广泛注意. Ruttimann^[1]曾详细研究过它与 $\text{Cu}(\text{I})$ 的络合反应,指出它们间可形成具有二核双螺旋结构的络合物,而如将两个苯并咪唑间的吡啶改为苯环则新化合物的几何构型会发生很大的变化,原来的双螺旋结构不再出现,而呈现出弱的分子桥键间的 π - π 堆积构型. BBP和 $\text{Mn}(\text{II})$ 间的络合问题也曾有人^[2]作过研究,发现络合物具有类似于超氧离子歧化酶的歧化功能. 特别是BBP和 $\text{Fe}(\text{II})$ 或 $\text{Ni}(\text{II})$ ^[3,4]离子间的络合,由于涉及自旋-穿越和可对金属离子还原电位的调制等多种有趣现象,因此更是受到人们的关注. 带有5个氮原子的上述配体化合物和金属离子间良好的络合作用以及化合物具有一定的荧光发光强度,使人们考虑到能否利用该配体及其衍生物作为一种新的荧光敏感器件以检测不同的金属离子^[5]. 由于吡啶类配体的软碱性,因此可以预期它将易于和软酸性的金属阳离子如过渡金属离子进行络合,本工作所注意的正是对该类金属离子的检测. 在有关配体衍生物的研究中,还引入了另一种具配位能力的基团—酰胺基,同时还引入了一具有发光能力的基团,希望能提高敏感器的检测灵敏度.

1 实验部分

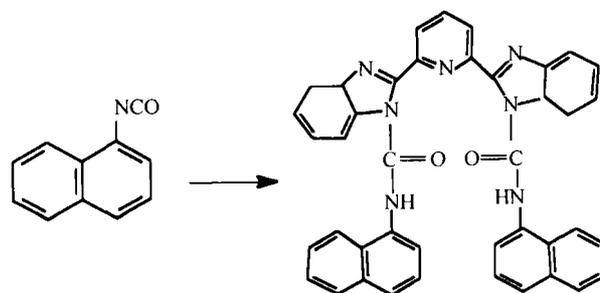
1.1 试剂

2,6-双(2-苯并咪唑)吡啶系Aldrich产品,使用前未作进一步纯化. 金属离子化合物氯化铜,氯化钴,氯化镍和氯化锌均为北京化工厂分析纯产品,使用前未作进一步纯化. 溶剂二甲基甲酰胺(DMF)在使用前加 CaH_2 回流,干燥重蒸后使用.

2,6-双[1(1'-萘氨基甲酰基)苯并咪唑基]-吡啶(1)的合成: 2,6-双(2-苯并咪唑)吡啶(2)及其衍生物(1)有如下结构:



化合物 2



化合物 2+2

化合物 1

2002-07-08 收稿, 2002-08-30 收修稿

* 国家重点基础研究发展规划项目资助(G2000078100)

** 联系人, E-mail: skwu@95777.com

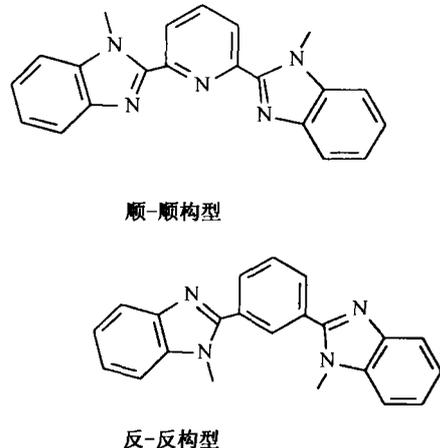
化合物 1 的合成步骤如下: 在氮气气氛下将溶有 1.28 mmol 蔡异氰酸酯的 DMF 溶液 5 mL 滴加到 0.20 g (0.64 mmol) 的 2,6-双(2-苯并咪唑)吡啶的 DMF 溶液中, 在室温下搅拌反应 36 h 后, 将溶液倒入 100 mL 水中, 用 20 mL 二氯甲烷萃取 3 次, 过滤后, 再用少量二氯甲烷和丙酮洗涤, 所得产品用硅胶柱进一步分离纯化 ($V_{\text{石油醚}}:V_{\text{醋酸乙酯}}=1:4$) 得白色固体, 产率 21%, $^1\text{H NMR}(\text{DMSO})$: 7.2~8.2 (m, 芳基), 9.2 (s, 芳酰胺基).

1.2 发光光谱及对金属阳离子的络合测定

荧光发光光谱均在 DMF 溶液中测定. 测定中化合物 1 和 2 溶液的浓度分别恒定为 1×10^{-4} 及 1×10^{-5} mol/L. 加入到上述两种化合物(1, 2)溶液中的不同金属盐类化合物贮存液的浓度分别为: 1×10^{-2} 及 1×10^{-3} mol/L. 用移液管移取 2 mL 的化合物 1 或 2 的溶液于 1 cm 光程长的石英液槽中, 然后以微量注射器分别取小量体积的金属离子贮存液逐步加入到石英液槽内, 加入后静止 5 min, 使充分混合, 然后在 HitachiF-4500 荧光光谱仪上测定其荧光光谱. 金属离子的总加入量不超过 100 μL , 以保证溶液体积无明显变化. 光谱测定中所用激发光波长为 310 nm, 激发和发射光狭缝均为 5 nm.

2 结果与讨论

从前人的报道可知: 咪唑环 N-取代的化合物 2 的衍生物存在着两种不同形式的构象^[1], 即所谓的顺-顺形式和反-反形式.



在 N 处连接的为较小的取代基时, 则化合物 2 的构象和两个苯并咪唑间的桥基性质有关, 如桥基为吡啶基则形成的是顺-顺形式构型, 而如以苯基为桥基时则形成的是反-反构型^[1].

本工作制得的化合物 1 的桥基部分为吡啶环, 它有着较长的联结链, 因此其构型的方式是否仍保持原有的顺-顺构型, 必须首先搞清楚. 从化合物 1 主体两侧咪唑环所连接的侧链结构可知, 其中包含有蔡基及酰胺基团. 可以认为: 由于化合物 1 的侧基中存在两个酰胺基, 彼此间易于发生氢键相互作用. 因此可能导致化合物 1 的构型发生变化, 即从原有的顺-顺构型转变为反-反构型. 如化合物 1 为反-反构型时, 则在其荧光光谱中应能观察到蔡的激基缔合物发光. 仔细观察了荧光光谱(图 1), 可以看出: 化合物 1 的光谱, 无论加入金属离子与否, 都只有一个在 375~380 nm 附近的发光峰, 似并无激基缔合物发光的存在. 但谱图中波峰并不对称, 在长波部分可能存在着被掩盖的发光. 将图 1 的结果经归一化处理, 并将归一化谱与原始光谱相减可得一差值光谱, 如图 2 所示. 差值谱中出现了一个以 403 nm^[6]为中心的发光, 这一波长恰好和蔡的激基缔合物发光波长相符^[6], 表明在以 375~380 nm 为中心的发光峰中包含着该分子中两蔡基所形成的激基缔合物. 这一结果说明所合成的化合物 1 确是具有反-反的构型, 并表明化合物在络合金属离子后并未使蔡环的聚集结构破坏. 化合物形成了一种相当稳定的环状结构体系. 化合物 1 在强极性溶剂 DMF 中, 它的两个蔡基也有可能发生 π - π 叠合^[7] (或堆积), 这就将会进一步的强化成环过程, 即在基态条件下只要溶剂的条件适合, 环状体系就可能形成.

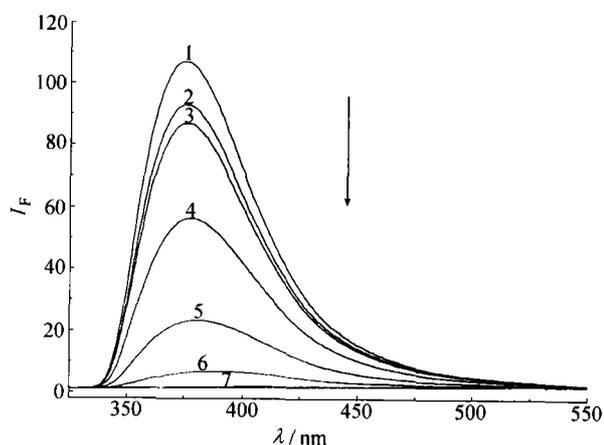


图 1 不同浓度 Cu^{2+} 离子对化合物 1 荧光的猝灭光谱
0, 1×10^{-5} , 2×10^{-5} , 2.5×10^{-5} , 5×10^{-5} ,
 1×10^{-4} 和 2×10^{-4} mol/L.

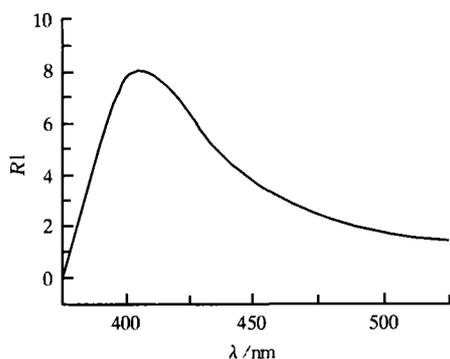


图2 光谱经归一化、相减后化合物1的荧光差值光谱

将图1中光谱的峰值强度与加入 Cu^{2+} 离子的浓度作图(图3). 图中可见在化合物1与 Cu^{2+} 离子的浓度比: $[\text{化合物1}]/[\text{Cu}^{2+}]$ 小于1的条件下, 化合物1发光强度的下降与加入的 Cu^{2+} 离子浓度呈正比关系. 而当 Cu^{2+} 离子浓度进一步增大时, 化合物1荧光强度减小的趋势变缓, 在 $[\text{化合物1}]/[\text{Cu}^{2+}] = 1/2$ 后, 荧光强度基本不再随 Cu^{2+} 离子浓度增大而下降. 这一结果清楚表明: 对于化合物1与 Cu^{2+} 的络合体系, 当浓度比值在小于1的情况下, 占有十分重要的地位. 这就从另一角度说明: 正是由于化合物1具有环状构型, 因此它能和 Cu^{2+} 离子形成 1:1 的络合结构.

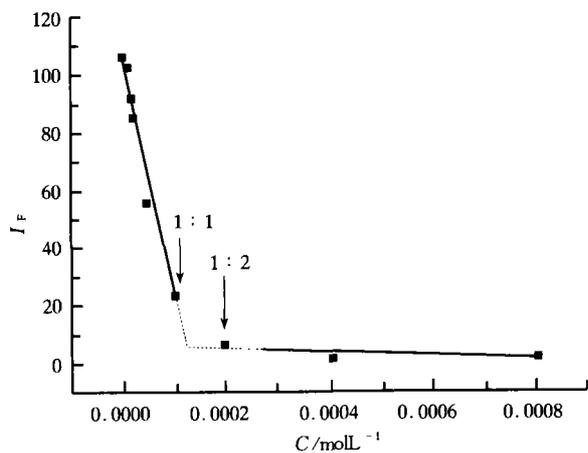


图3 化合物1的荧光峰值强度随体系 Cu^{2+} 离子浓度增大的变化

图中的箭头处表示体系中化合物1和 Cu^{2+} 离子的浓度比

在图4和5中列出了化合物1和化合物2在加入不同浓度的 Co^{2+} 离子后荧光光谱变化. 可以看到, 两种配体化合物1和2有着十分不同的对金属离子的络合能力.

化合物2的荧光可以被过渡金属离子所猝灭, 如图5, 其荧光可被 Co^{2+} 离子猝灭, 同时也能被其他离子如 Ni^{2+} , Cu^{2+} 等猝灭, 结果未列出. 但化合

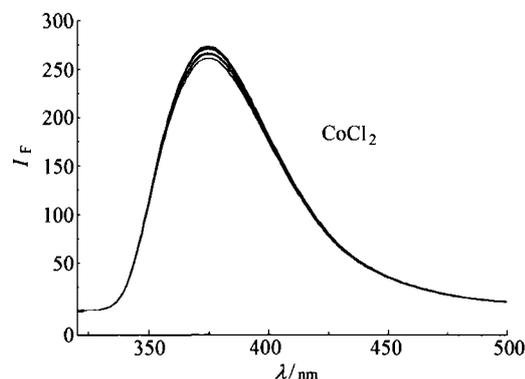


图4 不同浓度 Co^{2+} 离子对化合物1溶液的荧光猝灭光谱
0, 1×10^{-5} , 2×10^{-5} , 2.5×10^{-5} , 5×10^{-5} ,
 1×10^{-4} 和 2×10^{-4} mol/L

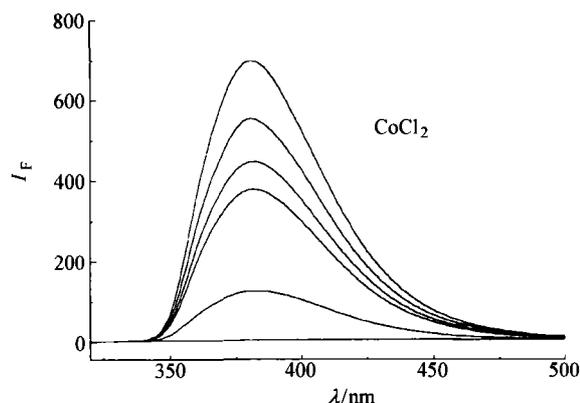


图5 不同浓度 Co^{2+} 离子对化合物2溶液的荧光猝灭光谱
0, 1×10^{-5} , 2×10^{-5} , 2.5×10^{-5} , 5×10^{-5} 和 1×10^{-4} mol/L

物1的结果却完全不同, 除了如图1所示它的荧光能被 Cu^{2+} 猝灭外, 其他金属离子均不能使其猝灭(见图4). 这是一个十分奇特的现象, 按照 Irving-Williams 规则^[8], 不同金属离子在与不同配位体相互作用时, 铜离子有着最大的稳定性, 但其他离子虽不及铜离子的络合能力, 但在一定程度上也能和配体发生作用并猝灭荧光. 然而本工作的结果是: 化合物1仅能和铜离子相结合, 而和其他金属离子毫不相干, 这是一个十分有趣的结果. 分析出现这一现象的原因: 可能是和化合物1在成环条件下, 环中氮, 氧等配位原子的布置状况有关. 环的平面性有利于化合物1与电子构型为平面四方形的 Cu^{2+} 离子配位而并不利于与电子构型为四面体结构的如 Co^{2+} 离子等的络合. 显然, 它也更不利于与6配位的八面体结构离子 Ni^{2+} 的结合. 这种情况和 Cu^{2+} 与具有线形结构的三乙烯四胺有甚大的络合稳定性, 而与三(氨基)胺(tren)仅有较小的稳定性的情况相似^[9], 前者三乙烯四胺因具线形结构因而易于和具平面四方

构型的 Cu^{2+} 相络合, 而后者因易于生成三角锥体构型因此易于和 Co^{2+} 等具四面体构型的离子相络合. 因此化合物 2 和化合物 1 对过渡金属离子络合能力显示出差异, 它可以和上述 4 种不同构型金属离子发生络合, 并使其荧光在上述金属离子引入时发生强烈猝灭. 说明化合物 2 既可以和四面体的金属离子相络合, 也可和具平面四方形的金属离子相络合, 也表明它有着较为自由的, 能够和不同构型金属离子相结合的条件, 形成具不同构象或不同组成的络合物.

有关化合物 2 络合物的组成情况比较复杂. 从化合物 2 的结构可以看出: 在该配体中存在着 5 个可供配位的氮原子. 从测得的化合物 2 荧光光谱被不同金属离子所猝灭的结果表明: 化合物荧光强度并不随金属离子加入量的增多而线性降低. 观察到在配体浓度与加入的金属离子浓度达到一确定的比值时 $[\text{化合物 2}]/[\text{M}^{2+}] = 2/1, 1/1$ 或 $1/2$ 时, 会出现发光强度突变. 以 Co^{2+} 离子为例, 将其荧光强度与加入的 Co^{2+} 离子浓度作图 (见图 6)

由图 6 中可见, 当金属离子的浓度开始增大时, 化合物 2 的发光强度逐步下降, 呈较好的线性关系. 但当 $[\text{化合物 2}]/[\text{M}^{2+}]$ 的比值达到 $2/1$ 时, 再继续增大金属离子浓度时, 荧光强度的变化趋势大大变慢, 直至上述比值达 $1/1$ 后, 荧光强度就基本不随离子浓度的增大而降低. 这说明当 $[\text{化合物 2}]/[\text{M}^{2+}]$ 的比值达到 $2/1$ 后, 再加入金属离子时将使络合物的构型和组成发生改变, 因此其强度变化规律也随之而变.

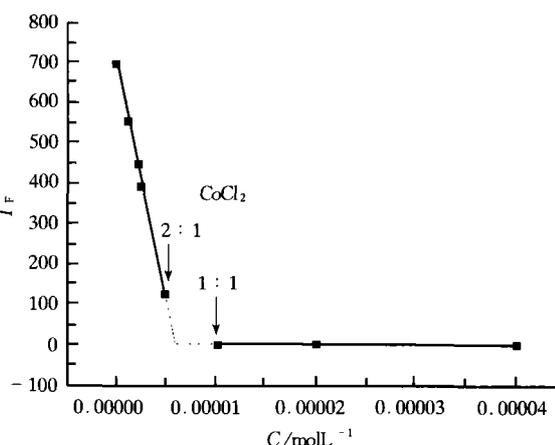
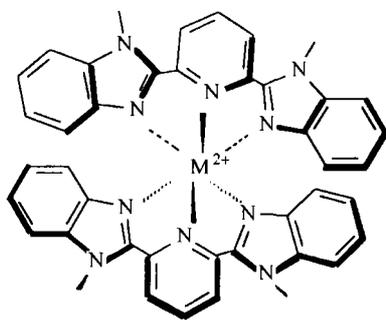


图 6 加入不同浓度 Co^{2+} 离子后化合物 2 溶液荧光强度的变化

图中箭头指的是 $[\text{化合物 2}]/[\text{M}^{2+}]$ 浓度比

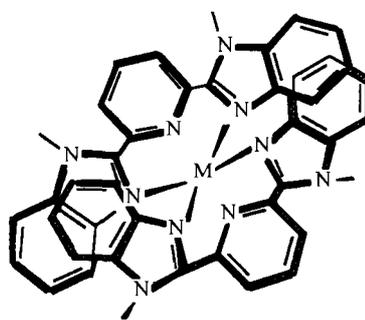


图 7 由化合物 2 与金属离子构成的 $2/1$ 络合物可能的 6 配位及 4 配位结构形式示意图

在对有关以 2,6-双(2-苯并咪唑)吡啶(2)及其衍生物(1)为配体, 用以络合金属离子的初步工作可以看出: 适当的对化合物 2 进行一定的修饰后, 配体的性质, 特别是和不同金属离子间的络合能力会发生巨大的改变. 说明这一有趣的配体化合物在适当改变其结构的基础上尚有许多的工作可做. 值得进一步深入研究.

十分有趣的是, 当将图 6 和图 3 的结果相比较时可以发现: 两者有着很大的不同, 对于化合物 1 的体系在加入 Cu^{2+} 离子时荧光强度变化的主要范围是在 $[\text{化合物 1}]/[\text{M}^{2+}]$ 比值小于 $1/1$ 的区间, 即以一个配体分子和一个金属离子相络合的情况为主要的络合组成, 而对于化合物 2 加入金属离子使荧光猝灭的 $[\text{化合物 2}]/[\text{M}^{2+}]$ 浓度区间是在 $2/1$ 的范围内, 即以两个配体分子和一个金属离子相络合的情况为主. 这进一步说明对于化合物 1, 正是由于它具有环状结构因此它仅能和一个金属离子相络合形成 $1/1$ 为主的络合物, 而化合物 2 和金属离子的络合, 需要用两个配体, 因此所形成的络合物其主要组成则是 $2/1$.

3 结论

本工作的结果表明: 所合成的化合物 1 在极性溶剂中存在着环状结构. 由于环状结构在空间上的局限性, 因此在配位时对金属离子的电子构型具有相当大的选择性, 如化合物 1 就表现出和 Cu^{2+} 离子间有良好的特征络合, 而不易于和其他非平面四方

型的离子络合。化合物 2 的分子结构决定了它不能在溶液中形成环状构型，因此它能和多种具不同电子构型的金属离子相络合，表现为其荧光发射能被多种金属离子所猝灭。而且化合物 2 作为配体和不同金属离子络合时还呈现出和化合物 1 形成络合物时不同的结构和组成的特征，显示出主要具有 2/1 的络合组成，即两个配体和一个金属离子相络合的结构状况。这一结果进一步确认了化合物 1 具有和化合物 2 不同的环状结构的看法。

参 考 文 献

- 1 Ruttimann S, et al. Self assembly of dinuclear helical and nonhelical complexes with copper (I). J Am Chem Soc, 1992, 114: 4230
- 2 Rajan., Rajaram R, et al. Synthesis, characterisation and superoxide dismutase activity of a manganese (II) complex. J Chem Soc Dalton Trans, 1996: 2019
- 3 Carina R F, et al. Modulation of iron reduction potential by deprotonation at a remote site. Chem Commun, 1998: 2681
- 4 Linert W, et al. Spin state equilibria in non-aqueous solution and quantum-mechanical investigation of iron (II) and nickel (II) complexes with 4-substituted 2, 6-bis (benzimidazol-2-yl) pyridines, J Chem Soc Dalton Trans, 1996: 2019
- 5 李华平, 等. 一种新型黄酮冠醚及其对碱金属和碱土金属离子的配位作用. 高等学校化学学报, 1998, 19: 1431
- 6 Philips D, et al. Excimer formation and energy transfer in vinyl (aromatic polymers). Polymer Photochemistry, 1984, 5: 153
- 7 Hunter C A, et al. The nature of π - π interaction. J Am Chem Soc, 1990, 112: 5525
- 8 Irving H, et al. The stability of transition-metal complexes. J Chem Soc, 1953: 3192
- 9 慈云祥, 等. 分析化学中的配位化合物. 北京: 北京大学出版社, 1984

“东亚历史气候重建国际研讨会”在京召开

为了进一步研讨东亚、特别是中国历史气候重建与历史气候模拟问题，推动中国历史气候研究进一步与国际接轨，让国际研究同行充分认识中国在国际历史气候研究中的重要性与其独特性，中国科学院地理科学与资源研究所葛全胜研究员，会同美国国家科学研究顾问、PAGES 科学指导委员会前主席、麻萨诸塞大学地学系主任、著名气候学家 Raymond S. Bradley 教授，美国纽约州立大学大气科学研究中心 Wei-Chyung Wang 教授共同发起并组织了“东亚历史气候重建国际研讨会”（2002 年 10 月 14~16 日，北京外国专家大厦）。

这次会议由中国科学院、国家自然科学基金委员会与中国科学技术协会联合主办，中国科学院地理科学与资源研究所承办。共有来自美国、希腊、瑞士、日本与中国台北、香港等 18 位海外学者与来自中国科学院地理科学与资源研究所、地质与地球物理研究所，国家气候中心，北京大学，北京师范大学等 20 余位中国学者参加了会议。

会上，张丕远，Raymond S. Bradley，Wei-Chyung Wang 和 Malcolm Hughes 教授分别作了题为“中国历史气候研究的进展与展望”、“中世纪气候”、“历史气候模拟问题”和“多时间尺度的树轮气候学记录”的主题演讲。其他学者也都分别作了精彩的学术报告。与会代表还围绕“东亚与世界其他区域历史气候重建”、“历史时期气候变化的驱动力与模拟”等国际全球变化研究所关注的热点问题进行了广泛交流和深入探讨。中国中央电视台科学与教育频道还就“历史气候变化与科学普及”问题对 Raymond S. Bradley，Wei-Chyung Wang，Malcolm Hughes，张丕远和王苏民等学者分别进行了专题采访。

与会学者一致认为：最近几年，中国在利用各种代用资料进行历史气候重建方面作了大量的、扎实的工作，并取得了显著的进展。在会上所展示的一些成果，如“中国历史气候数据库建设”、“中国东部地区过去 2000 年的温度重建”、“中国东部过去 2000 年干湿变化”、“中国干旱—半干旱地区地区的树轮气候学年表”和“中国小冰期的气候模拟”等，不但对中国的历史气候研究有重要贡献，而且对国际历史气候变化研究也有非常积极的作用。

会间，中国科学院资源环境科学与技术局陈泮勤副局长代表中国学者倡议构建“东亚历史环境变化数据库及其共享网络”，得到了与会者的一致赞同。会议决定由陈泮勤牵头，联合中国各家历史气候研究部门与东亚各国的主要历史气候研究单位，起草“东亚历史环境变化数据库及其共享网络”项目建议书，并在 2004 年 5 月召开的国际过去全球变化研究 (PAGES) 开放科学大会上，提交给国际全球变化研究有关机构。

(供稿: 葛全胜)