

含 α β -不饱和酮的新的环金属钌配合物的合成及其对 HSO_3^- 的识别

李襄宏, 谢超异, 杜康, 苏显龙, 张云林, 王秋林

(中南民族大学 化学与材料科学学院, 武汉 430074)

摘要 将 4-(2-吡啶基)苯乙酮与 3-醛基-7-*N,N*-二乙基氨基香豆素缩合反应, 获得了具有 α β -不饱和酮结构的 *C,N*-配体(1), 再将该配体与 $[\text{Ru}(\text{cycme})\text{Cl}_2]_2$ 和 2,2'-二联吡啶反应, 得到了具有 α β -不饱和酮的环金属钌配合物(2), 并通过 ^1H NMR, MS 和紫外-可见吸收光谱表征了其结构. 结果表明: 该配合物的最大吸收峰位于 475 nm, 其摩尔消光系数达到 $5.2 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$; 在 PBS 缓冲溶液中, 可选择性识别 HSO_3^- , 对 HSO_3^- 检测限为 $37 \mu\text{mol/L}$.

关键词 亚硫酸氢根; 环金属钌配合物; 离子识别; α β -不饱和酮

中图分类号 O614.82+1 **文献标识码** A **文章编号** 1672-4321(2018)04-0013-05

Synthesis of A New Cyclometallated Ruthenium Complex Bearing α , β -Unsaturated Ketone Group and Its Recognition of Bisulfite

Li Xianghong, Xie Chaoyi, Du Kang, Su Xianlong, Zhang Yunlin, Wang Qiulin

(College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract A new *C,N*-ligand (1) containing α β -unsaturated ketone was synthesized by condensation reaction between 3-aldehyde-7-*N,N*-ethylaminocoumarin and 4-(2-pyridyl) acetophenone. The *C,N*-ligand then reacted with $[\text{Ru}(\text{cycme})\text{Cl}_2]_2$ and 2,2'-bipyridine to afford a new cyclometallated ruthenium complex (2) bearing α β -unsaturated ketone, which was characterized by ^1H NMR, MS and UV-vis spectra. The results showed that the maximum absorption was centered at 475 nm with molar extinction coefficient as high as $5.2 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. Moreover, the complex exhibited good selectivity and sensitivity to bisulfite in PBS buffered solution, with the detection limit as low as $37 \mu\text{mol/L}$.

Keywords bisulfite; cyclometallated ruthenium complex; ion recognition; α β -unsaturated ketone

环金属钌配合物是基于 Ru—C 构筑的钌联吡啶配合物, 其光物理化学性质的独特性引起了众多研究者关注^[1]. 因 Ru—C 键的引入, 其吸收光谱较传统的钌联吡啶配合物, 表现出明显的红移^[2]. 近年来, 它在染料敏化太阳能电池^[3]、抗癌药物^[4]、光电分子器件能量受体^[5]及混合价化合物^[6]等领域颇受重视. 此外, 其配体结构的易修饰性及这类配合物所具有的长波方向的光吸收和光稳定性, 使其更容易实现“可视化”识别小分子或离子, 逐渐应用于离

子识别领域^[7-8].

亚硫酸氢盐常被广泛用作食品添加剂^[9], 但过量的亚硫酸氢盐被人体吸收后, 会引起哮喘、腹泻、过敏等严重后果^[10-12]. 因此, 检测识别亚硫酸氢盐十分重要. 本文合成了一种含 α β -不饱和酮的环金属钌配合物(合成路线见图 1), 探讨了各种阴离子对该配合物吸收光谱的影响, 发现该配合物能选择性识别 HSO_3^- , 可将其作为亚硫酸氢盐的识别探针.

收稿日期 2017-11-21

作者简介 李襄宏(1979-), 女, 副教授, 博士, 研究方向: 光电功能配合物, E-mail: lixhchem@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(21301196)

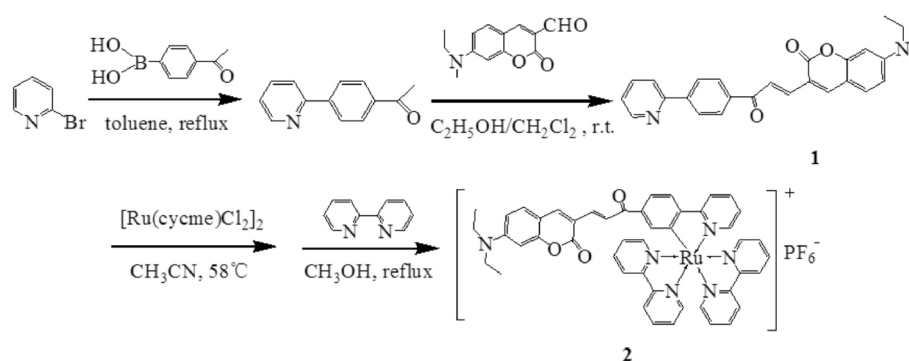


图 1 环金属钌配合物 2 的合成路线

Fig.1 Synthetic route of cyclometallated ruthenium complex 2

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

二氯甲烷、石油醚、2,2'-联吡啶、 PPh_3 、 K_2CO_3 、甲苯、吡啶、乙醇、亚硫酸氢钠等购自国药集团化学试剂有限公司; 2-溴吡啶、4-乙酰基苯硼酸、 $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ 和 $[\text{Ru}(\text{cycme})\text{Cl}_2]_2$ 购自武汉长成试剂公司; 3-醛基-7-N,N-二乙基氨基香豆素在实验室中合成并经过 ^1H NMR表征。

核磁共振仪(AVANCE III-400 瑞士 Bruker); 基质辅助激光电解吸-时间飞行质谱仪(MALDI-TOF/TOF 5800, AB Sciex); 紫外可见光谱仪(UV-2550, 日本岛津)。

1.2 环金属钌配合物的合成

1.2.1 4-(2-吡啶基)苯乙酮的合成

取 2-溴吡啶(1.58 g, 0.01 mol)、 PPh_3 (0.19 g, 0.72 mmol)、8 mL K_2CO_3 (6.9 g, 0.05 mol)水溶液及 40 mL 甲苯于三口烧瓶中,通入氩气 10 min 后,依次加入 $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ (0.65 g, 0.56 mmol)、乙醇(10 mL)、4-乙酰基苯硼酸(2.00 g, 0.012 mol)。在 95 °C 反应 24 h 后,停止反应,旋蒸去除溶剂,加入 20 mL 蒸馏水,用 CH_2Cl_2 萃取 3 次,合并有机相,加入无水 Na_2SO_4 干燥,旋蒸除去溶剂,柱层析分离得 1.7 g 白色固体,产率 86%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 8.76(d, $J = 4.76$ Hz, 1H), 8.14(q, $J = 8.92$ Hz, 4H), 7.82(d, $J = 3.59$ Hz, 2H), 7.33(q, $J = 4.01$ Hz, 1H), 2.67(s, 3H)。

1.2.2 化合物 1 的合成

氩气保护下,于三口烧瓶中加入 4-(2-吡啶基)苯乙酮(0.24 g, 1.2 mmol)、3-醛基-7-N,N-二乙基氨基

基香豆素(0.25 g, 1.0 mmol)、乙醇(7 mL)和 CH_2Cl_2 (14 mL)。向上述橙红色溶液中加入 8 滴吡啶,室温反应 24 h。停止反应,旋蒸去除溶剂,以石油醚和 CH_2Cl_2 为展开剂,柱层析分离得 0.13 g 橘黄色固体,产率 31%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 8.79(d, $J = 4.88$ Hz, 1H), 8.31(d, $J = 15.17$ Hz, 1H), 8.24(d, $J = 8.45$ Hz, 2H), 8.17(d, $J = 8.45$ Hz, 2H), 7.88~7.86(m, 2H), 7.82(s, 1H), 7.71(d, $J = 15.17$ Hz, 1H), 7.37~7.34(m, 2H), 6.64(dd, $J = 2.53$ Hz, $J = 6.53$ Hz, 1H), 6.52(d, $J = 2.28$ Hz, 1H), 3.49(q, $J = 7.12$ Hz, 4H), 1.27(d, $J = 7.01$ Hz, 6H)。Anal. calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$: C 76.39, H 5.70, N 6.60; found: C 76.16, H 5.71, N 6.43。MS (MALDI-TOF, CHCA) m/z : Calcd for 425.18 [$\text{M}+\text{H}^+$], found: 425.27。

1.2.3 配合物 2 的合成

取化合物 1(0.079 g, 0.19 mmol)和 KPF_6 (0.068 g, 0.76 mmol)于三口烧瓶中,加入 20 mL 重蒸乙腈和 0.2 mL 三乙胺,通氩气 10 min 后,加入 $[\text{Ru}(\text{cycme})\text{Cl}_2]_2$ (0.068 g, 0.11 mmol)。在 58 °C 反应 24 h 后,旋蒸除去溶剂,加入 10 mL 甲醇及 2,2'-联吡啶(0.058 g, 0.37 mmol),回流 14 h 后,停止反应,旋蒸得青黑色固体。将所得产物以 CH_2Cl_2 和乙腈为展开剂进行柱层析,得 0.11 g 黑色固体,产率 60%。 ^1H NMR (CD_3CN , 400 MHz): 8.05(d, $J = 7.94$ Hz, 1H), 8.42~8.32(m, 2H), 8.12(d, $J = 7.92$ Hz, 1H), 8.07~7.98(m, 3H), 7.91(d, $J = 3.33$ Hz, 2H), 7.88~7.74(m, 5H), 7.70(dd, $J = 9.01$ Hz, $J = 6.16$ Hz, 2H), 7.47~7.39(m, 3H), 7.3~7.20(m, 2H), 7.05~7.01(m, 2H), 6.76~6.71(m, 1H), 6.54(t, $J = 2.44$ Hz, 1H), 3.51

(q , $J = 7.07$ Hz, 4H), 1.22 ~ 1.18 (m, 6H). MS (MALDI-TOF, CHCA) m/z : Calcd for 837.21 [$\text{M} - \text{PF}_6^-$], found: 837.23.

1.3 pH 稳定性实验

取 33.3 mL 配合物 2 的乙腈溶液 (60 $\mu\text{mol/L}$), 用蒸馏水将其稀释至 100 mL, 得 20 $\mu\text{mol/L}$ 溶液, 取 3 mL 溶液于样品管中, 并移取 0.1 mL Briton-Robinson 缓冲液 (pH 2.03 ~ 12.00) 混匀, 放置 24 h, 测定其吸收光谱.

1.4 配合物 2 对阴离子及氨基酸的选择性及干扰实验

将配合物 2 的乙腈溶液 (60 $\mu\text{mol/L}$) 用 PBS ($\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$) 缓冲溶液 (10 mmol/L, pH 7.4) 稀释, 得配合物 2 的 PBS 溶液 (20 $\mu\text{mol/L}$). 用其钠盐或钾盐配制各阴离子 (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , HCO_3^- , Ac^- , HPO_4^{2-} , HS^- , CN^- , HSO_3^-) 水溶液, 用半胱氨酸固体配制半胱氨酸 (cys) 的水溶液. CN^- 剧毒, 应戴手套小心使用, CN^- 废液用铁离子水溶液处理. 为保证配合物 2 与 HSO_3^- 及其他阴离子反应完全, 向配合物 2 的 PBS 溶液中加入各离子后放置 24 h, 再测定其吸收光谱.

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成

通常以 $[\text{Ru}(\text{cycme})\text{Cl}_2]_2$ 为原料合成多联吡啶环金属钌配合物时, NaOH 作为强碱脱去 C, N -配体中芳环碳上的质子氢, 使之形成碳负离子后才可与钌进行 C, N -配位. 由于配体 1 结构中含有 α, β -不饱和酮基团, NaOH 作为 1 个强亲核试剂, 必然导致副反应发生. 为保证配体结构不受影响, 又可顺利地去质子形成碳负离子, 选择三乙胺作为这类反应中的去质子化试剂, 以 60% 的产率获得目标配合物 2, ^1H NMR 与 MS 数据表征结构正确.

2.2 不同 pH 值对配合物 2 的光谱影响

配合物 2 在不同 pH 值下的吸收光谱图结果见图 2. 由图 2 可见: 配合物 2 在 265 ~ 310 nm 的吸收带可归属于 2, 2'-联吡啶配体及配体 1 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收; 而在可见区出现的最大吸收峰位于 475 nm 处, 可归属于 $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{C}^{\wedge}\text{N}$ 吸收, 其摩尔消光系数为 $5.2 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, 远高于传统的全 N, N -型钌配合物. 即使在 550 nm 处, 其摩尔消光系数也可达到 $10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, 其吸收边可延伸至 750 nm.

由于配合物 2 分子中含有 $\text{Ru}-\text{C}$ 键及羰基, 不

同的酸碱度影响其吸收光谱^[13], 故测试了不同 pH 值下配合物 2 的吸收光谱, 结果见图 2 插图. 图中当 $\text{pH} < 9.01$ 时, 配合物 2 在 475 nm 处的吸收基本不变; 当 $\text{pH} > 9.01$ 时, 随着 pH 的增大, 配合物在 475 nm 处的吸收强度逐渐减小, 并在 360, 486, 548 nm 处出现新的吸收峰. 由于强碱性条件下, 除香豆素基团遭到破坏外, α, β -不饱和酮结构与 OH^- 发生反应, 导致配体分子结构中的共轭结构被破坏, 475 nm 处的吸收峰强度显著降低. 据文献报道, 548, 486 nm 处吸收峰可分别归属于 $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{N}^{\wedge}\text{N}$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$ 为 2, 2'-联吡啶) 及 $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{C}^{\wedge}\text{N}$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$ 为共轭结构被破坏后的 $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ 型配体) 的 MLCT 跃迁吸收^[11].

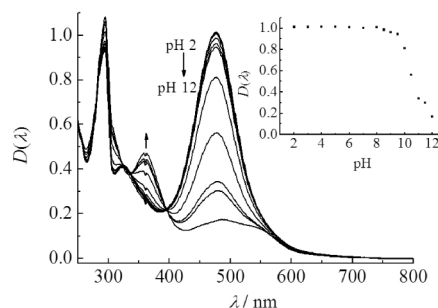


插图: 配合物 2 在 475 nm 处随 pH 值的吸收强度变化图

图 2 配合物 2 在不同 pH 值下的吸收光谱图

Fig.2 Absorption spectra of complex 2 at different pH values

2.3 配合物 2 对 HSO_3^- 的识别

为了解配合物 2 在 PBS 溶液 (pH = 7.4) 中对 HSO_3^- 的响应情况, 向溶液中加入不同浓度的 HSO_3^- (0 → 4 mmol/L) 混匀并放置 24 h 后进行光谱测试, 结果见图 3.

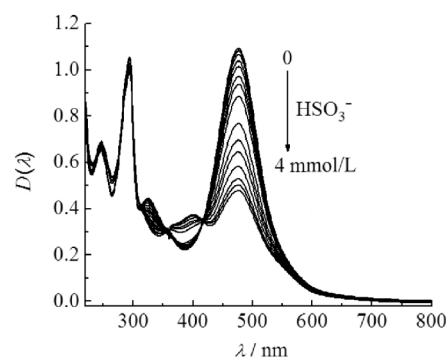


图 3 配合物 2 溶液中加入不同浓度 HSO_3^- 的吸收光谱

Fig.3 Absorption spectra of complex 2 with different amounts of bisulphate anions

由图 3 可见: 随着 HSO_3^- 浓度的增加, 配合物位于 475 nm 处的最大吸收峰强度不断减弱; 当加入 4 mmol/L HSO_3^- 后, 在 475 nm 处的吸光度由 1.1 降至 0.48, 同时在 400 nm 处形成新的吸收峰, 溶液颜色由深红色变为浅红色, 肉眼可见; 在 417 nm 处出现

了等吸收点,说明配合物 2 与 HSO_3^- 反应形成了新的化合物.

根据上述滴定数据,利用 $D(400 \text{ nm})/D(475 \text{ nm})$ 与 HSO_3^- 浓度的线性关系,可求出二者线性相关系数 $R^2 = 0.9808$,如图 4 所示.

利用 $\text{LOD} = 3S_0/S$ (S_0 为标准偏差, S 为斜率),计算得配合物 2 对 HSO_3^- 的检测限为 $37 \mu\text{mol/L}$.

根据上述实验结果及相关文献报道^[14]可知配合物 2 与 HSO_3^- 的反应机理为:配合物 2 结构中的 α, β -不饱和酮与 HSO_3^- 发生了加成反应,如图 5 所示.

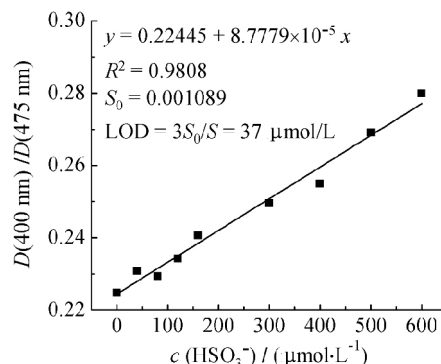


图 4 配合物 2 的 A_{400}/A_{475} 与 HSO_3^- 的线性相关曲线

Fig.4 Linear correlation curve for A_{400}/A_{475} of complex 2 toward HSO_3^-

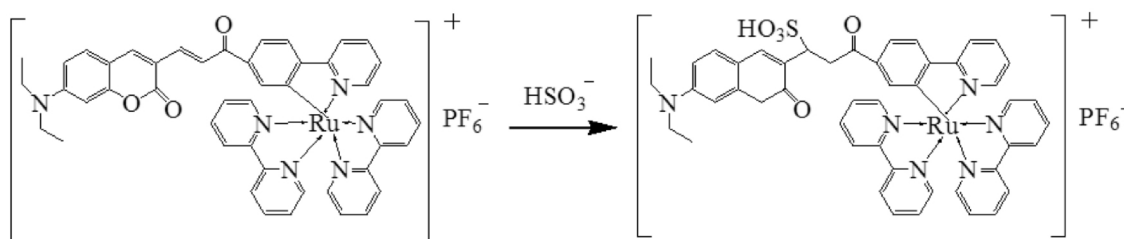


图 5 配合物 2 与 HSO_3^- 的反应机理

Fig.5 Reaction mechanism of complex 2 with HSO_3^-

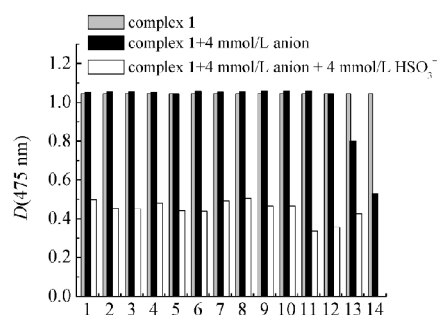
2.4 配合物 2 对阴离子和氨基酸的选择性及干扰实验

离子选择性是评价离子探针性能的重要指标.在众多氨基酸中,半胱氨酸不仅广泛存在于食品中,还具有极强的亲核性.为此,本文研究了配合物 2 对常见阴离子 (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , HCO_3^- , Ac^- , HPO_4^{2-} , HS^- , CN^- , HSO_3^-) 及半胱氨酸 cys 的响应情况,向配合物 2 的 PBS 溶液 ($\text{pH} 7.40$) 中加入 4 mmol/L 的各种阴离子及半胱氨酸并放置 24 h 后,在 475 nm 下紫外-可见吸收反应结果见图 6.

图 6 中当加入 CN^- 后,配合物 $D(475 \text{ nm})$ 稍降低,约为 0.8 ;加入其他离子及半胱氨酸后, $D(475 \text{ nm})$ 约为 $1.0 \sim 1.1$,未见明显变化,说明配合物 2 可选择性识别 HSO_3^- ;继续加入 HSO_3^- 后,发现 $D(475 \text{ nm})$ 均下降至约 0.5 ,说明在其他阴离子存在时,配合物 2 仍表现出良好的 HSO_3^- 识别性能.

为进一步证明配合物 2 对 HSO_3^- 的选择性,向含有上述阴离子及半胱氨酸的溶液中加入 4 mmol/L 的 HSO_3^- 进行竞争实验,配合物在 475 nm 处的吸收均显著减弱至 0.5 以下,说明共存的阴离子及半胱氨酸对配合物 2 与 HSO_3^- 的反应无显著干扰,即使在有其他离子存在的条件下,配合物也可以

选择性地识别 HSO_3^- .



1) F^- , 2) Cl^- , 3) Br^- , 4) I^- , 5) SO_4^{2-} , 6) NO_3^- , 7) ClO_4^- , 8) HCO_3^- , 9) Ac^- , 10) HPO_4^{2-} , 11) cys, 12) HS^- , 13) CN^- , 14) HSO_3^-

图 6 配合物 2 加入不同阴离子或氨基酸的紫外-可见吸收反应

Fig.6 UV-visible absorption response of complex 2 upon addition of various anions or amino acids

3 结语

通过 Suzuki 等反应得到了环金属钌配合物 2,利用金属配合物上的不饱和键与 HSO_3^- 发生加成反应,破坏其共轭结构,引起吸收峰变化,实现了其对 HSO_3^- 的识别.紫外可见吸收光谱表明:钌配合物 2 在其他阴离子和半胱氨酸共存的情况下,对 HSO_3^-

表现出良好的识别性能 检测限为 $37 \mu\text{mol/L}$.

参 考 文 献

- [1] Yao C J, Zhong Y W, Yao J N, et al. Charge delocalization in a cyclometalated bisruthenium complex bridged by a noninnocent 1,2,4,5-tetra(2-pyridyl) benzene ligand [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(39): 15697-15706.
- [2] Djukic J P, Sortais J B, Barloy L, et al. Cycloruthenated compounds—synthesis and applications [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2009, 2009(7): 817-853.
- [3] ElBatal H S, Aghazada S, Al-Muhtaseb S A, et al. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells based on Ru(II) polypyridine sensitizers [J]. *Energy Technol*, 2016, 4(3): 380-384.
- [4] Huang H, Zhang P, Chen H, et al. Comparison between polypyridyl and cyclometalated ruthenium(II) complexes: anticancer activities against 2D and 3D cancer models [J]. *Chem Eur J*, 2015, 21(2): 715-725.
- [5] Ott S, Borgström M, Hammarström L, et al. Rapid energy transfer in bichromophoric tris-bipyridyl/cyclometalated ruthenium(II) complexes [J]. *Dalton Trans*, 2006, 11(11): 1434-1443.
- [6] Zhong Y W, Gong Z L, Shao J Y, et al. Electronic coupling in cyclometalated ruthenium complexes [J]. *Coord Chem Rev*, 2016, 312(12): 22-40.
- [7] 李襄宏, 苏显龙, 李巧云. 新型环金属钌配合物的合成和 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 重金属离子对其吸收光谱的影响 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2015, 34(1): 23-26.
- [8] Su X, Hu R, Li X, et al. Hydrophilic indolium-cycloruthenated complex system for visual detection of bisulphite with a large red shift in absorption [J]. *Inorg Chem*, 2016, 55(2): 745-754.
- [9] Leontiev A V, Tudkevich D M, et al. Revisiting noncovalent SO_2^- amine chemistry: an indicator-displacement assay for colorimetric detection of SO_2 [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(41): 14126-14127.
- [10] Xu J, Liu K, Di D L, et al. A selective colorimetric chemosensor for detecting SO_3^{2-} in neutral aqueous solution [J]. *Inorg Chem Commun*, 2007, 10(6): 681-684.
- [11] Albrecht M, Gossage R A, Lutz M, et al. Diagnostic organometallic and metallodendritic materials for SO_2 gas detection: reversible binding of sulfur dioxide to arylplatinum(II) complexes [J]. *Chem Eur J*, 2000, 6(8): 1431-1445.
- [12] Sun Y M, Zhong C, Gong R, et al. A ratiometric fluorescent chemodosimeter with selective recognition for sulfite in aqueous solution [J]. *J Org Chem*, 2009, 74(20): 7943-7946.
- [13] Su X, Zeng R, Li X, et al. Cycloruthenated complexes: pH-dependent reversible cyclometallation and reactions with nitrite at octahedral ruthenium centers [J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(17): 7450-7459.
- [14] Tian H Y, Qian J H, Sun Q, et al. Colorimetric and ratiometric fluorescent detection of sulfite in water via cationic surfactant-promoted addition of sulfite to α , β -unsaturated ketone [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 788(4): 165-170.

(责任编辑 刘 钊)