

氨基酸类铱(III)配合物的合成、表征及对汞离子的识别

彭慧, 吴磊, 陈颜, 陈琴, 钮智刚, 李高楠*, 莫峥嵘
(海南师范大学 化学与化工学院, 海口 571158)

摘要: 以 4-(苯并[d]噻唑-2-基)-N,N-二甲基苯胺(1)、L-丝氨酸作为主配体和辅助配体, 合成了一种新型环金属铱配合物(2), 所有化合物的结构通过 ^1H NMR、MS 和 IR 进行了表征确认。通过紫外吸收光谱和荧光发射光谱研究了铱配合物(2)的光物理性质, 并采用含时密度泛函理论(TDDFT)对其最低能量电子跃迁和最低三重激发态进行了计算。而且铱配合物(2)的荧光发射光谱可选择性地被汞离子猝灭, 暗示着此配合物可作为一种高效的 turn-off 型汞离子磷光传感器。

关键词: 铱(III)配合物; 合成; 光谱性质; DFT; Hg^{2+} 离子

中图分类号: O625 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)04-0007-04

Synthesis, Characterization and Hg^{2+} Recognition Property of Iridium(III) Complex Containing L-serine Ligand

PENG Hui, WU Lei, CHEN Yan, CHEN Qin, NIU Zhigang, LI Gaonan*, MO Zhengrong
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

Abstract: A new bis-cyclometalated iridium complex (2) was synthesized using 4-(benzo[d]thiazol-2-yl)-N,N-dimethylaniline as main ligand (1) and L-serine as ancillary ligand, and its structure was fully characterized by ^1H NMR, MS and IR. Its photophysical properties were studied by UV-Vis absorption and photoluminescence spectra. The lowest-energy electronic transitions and the lowest triplet excited states were calculated with time-dependent DFT (TDDFT). The emission of iridium complex (2) can be selectively quenched by Hg^{2+} ion. This suggests that the complex could be an excellent turn-off phosphorescent sensor for Hg^{2+} ion.

Key words: iridium(III) complexes; synthesis; spectral property; DFT; Hg^{2+} ion

汞元素因其剧毒性, 对环境水体及生命体可造成一定的威胁。一旦汞在人体内蓄积, 可引起消化道、肾脏、大脑, 尤其是神经系统的疾病, 导致肾炎、肢端疼痛症, 阿尔茨海默病等^[1]。另外汞离子(Hg^{2+})作为最稳定的形式, 有很强的细胞毒性, 具有腐蚀作用和致癌性^[2]。因此, 在生物和环境样品中对 Hg^{2+} 的检测具有重要意义。

自从 1980 年 Peterson 第一次设计出光化学传感器以来^[3], 由于其具有选择性好、灵敏度高、操作简单等优点, 得到了快速的发展, 被广泛用来检测

各种金属离子。 Hg^{2+} 可以通过电子或者能量转移机理强烈地猝灭它附近荧光基团的荧光, 是一种常用的荧光猝灭剂^[4]。而铱配合物的磷光具有较强的发光特性、发光波长可调性、较好的热稳定性和电化学稳定性、较高的量子产率、较大的 Stokes 位移、高选择性等特征^[5-6], 可以作为一种优良的发光材料。本研究设计合成一种含氨基酸类的铱配合物, 希望对汞离子能实现相应的有效检测, 成为一种高效的“turn-off”型化学传感器。

收稿日期: 2019-03-25

基金项目: 海南省自然科学基金项目(218QN236, 219MS043); 海南师范大学 2018 年省级大学生创新创业训练计划项目(多位点物质敏感的(酸、碱、重金属离子)铱配合物的设计、合成与性质的研究)

第一作者: 彭慧, 女, 本科生, 研究方向: 光电功能配合物的研究。E-mail: 409765979@qq.com

*通讯作者: 李高楠, 女, 博士, 副教授, 研究方向: 光电功能配合物的研究。E-mail: ligaonan2008@163.com

1 实验

1.1 实验材料及仪器

Hitachi U3900/3900H 型紫外可见分光光度计(上海慧鑫科学仪器有限公司); Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); Hitachi F-7000 型荧光光度计(北京日立高新技术公司); Bruker HCT-Agilent 1200 型质谱仪(德国 Bruker 公司)。

N,N-二甲基苯甲醛, 2-氨基苯硫醇, 水合三氯化铱与氨基酸辅助配体购买于上海安耐吉化学有限公司; 二氯甲烷、甲醇、乙腈等常规溶剂均为国产分析纯试剂, 购买于广州化学试剂厂; 实验用水为超纯水。

1.2 合成

1.2.1 4-(苯并[d]噻唑-2-基)-*N,N*-二甲基苯胺(1)的合成

将对二甲胺基苯甲醛 500 mg (3.35 mmol), 邻氨基苯硫酚 420 mg (3.35 mmol) 和硫代硫酸钠 795 mg (5.03 mmol) 溶解于 10 mL 二甲亚砜溶剂中, 抽气换气 3 次, 氮气保护下加热到 100°C 反应 8 h。冷至室温后, 加入 50 mL 水, 抽滤得到固体粗产品。粗产品再进一步柱层析纯化(石油醚:乙酸乙酯=(200~50):1)得到白色固体(1)共 650 mg (2.56 mmol), 产率 76.3%。

1.2.2 环金属铱配合物(2)的合成

将 302 mg (1.07 mmol) $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 600 mg (2.36 mmol) 化合物(1)溶解于 12 mL 2-乙氧基乙醇与 6 mL 超纯水的混合溶剂中, 抽气换气 3 次, 氮气保护避光的条件下, 在 120°C 加热回流 10 h。反应冷至室温, 固体过滤, 然后依次用水、冷甲醇洗, 得到橙红色固体产物环金属铱配合物二聚体 506 mg (0.34 mmol), 产率 64.3%。将 25% 的甲醇钠的甲醇溶液 125 mg (0.57 mmol) 加入到 280 mg (0.19 mmol) 环金属铱配合物二聚体和 50 mg (0.48 mmol) 辅助配体 *L*-丝氨酸的无水四氢呋喃(20 mL)中, 抽气换气 3 次, 氮气保护下 70°C 加热反应 12 h。冷却至室温后, 剩余物用柱层析纯化(石油醚:乙酸乙酯=(30~2):1, 二氯甲烷:甲醇=(100~30):1)得到 76 mg (0.094 mmol) 橙红色固体(2), 产率 24.9%。

2 结果与讨论

2.1 环金属铱配合物(2)的合成及表征

以对二甲胺基苯甲醛和邻氨基苯硫酚为原料, 在硫代硫酸钠条件下环化合成主配体 4-(苯并[d]噻唑-2-基)-*N,N*-二甲基苯胺(1), 将主配体与水合三氯化铱在 2-乙氧基乙醇与蒸馏水体积比为 2:1 的混合溶剂中加热回流 10 h 得到环金属铱配合物二聚体, 然后再和 *L*-丝氨酸辅助配体在甲醇与无水四氢呋喃的溶剂中加热回流反应, 冷至室温得到磷光环金属铱配合物(2)。合成路线如图 1 所示。

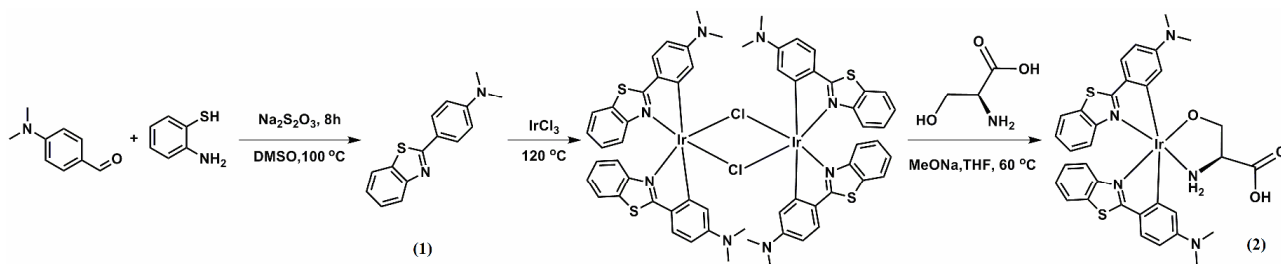


图 1 环金属铱配合物(2)合成路线 Fig.1 Synthetic route of iridium complex (2)

白色固体(1)的氢核磁共振 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 表征结果(δ): 7.95~7.99(m, 3H), 7.84(d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.43(t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.30(t, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.75(d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.06(s, 6H)。红外光谱(IR, KBr, cm^{-1}) 表征结果为: 2902(w), 2809(w), 1610(vs), 1484(vs), 1430(s), 1186(s), 1065(m), 963(m), 817(s), 751(s)。质谱(MS-ESI) 表征结果为: m/z 254.2 $[\text{M}+1]^+$ 。根据这些结果可确认该白色固体为目标中间体 4-(苯并[d]噻唑-2-

基)-*N,N*-二甲基苯胺(1)。

橙红色固体(2)的 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 表征结果(δ): 7.78~7.84(m, 2H), 7.40~7.52(m, 5H), 7.29~7.35(m, 2H), 6.22~6.29(m, 2H), 5.90~5.92(m, 1H), 5.50(d, $J=2.4$ Hz, 1H), 4.04~4.06(m, 2H), 3.68~3.71 (m, 1H)。IR (KBr, cm^{-1}) 表征结果为: 3070(w), 2910(w), 1582(vs), 1418(s), 1360(s), 1254(m), 1042(m), 960(w), 763(m)。MS (ESI) 表征结果为: m/z 803.1 $[\text{M}+1]^+$ 。根据这些结果可确认

该橙红色固体(2)为环金属铱配合物(2)二聚体目标产物。

2.2 红外吸收光谱表征

图 2 为铱配合物(2)的红外吸收光谱图。由图 2 可知, 苯环上 C-H 的伸缩振动在 3070 cm^{-1} 有较弱的吸收峰, 763 cm^{-1} 和 960 cm^{-1} 为 Ar-H 的面外弯曲振动峰。 1360 cm^{-1} 和 1418 cm^{-1} 为 COO^- 对称伸缩振动峰, 在 1582 cm^{-1} 出现的强吸收峰为 C=O 双键伸缩振动峰, 这些证明了分子内羧基的存在。另外 1042 cm^{-1} 和 1156 cm^{-1} 为 C-N 伸缩振动峰。

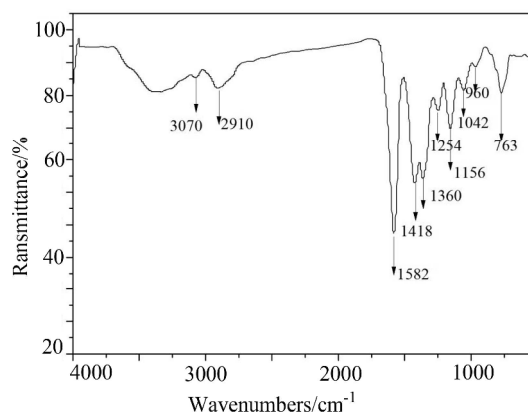


图 2 铱配合物(2)的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectrum of iridium complex (2)

2.3 紫外吸收光谱特征

铱配合物(2)在乙腈溶液中的紫外-可见光吸收光谱图如图 3 所示。由图 3 可见, 大体有 2 个吸收区域, 在 201、237 和 261 nm 的吸收带, 属于以配体为中心(LC)的 $^1\pi-\pi^*$ 跃迁。在 402 nm 处的吸收峰归属于金属到配体上的电荷转移(MLCT)跃迁^[7-8]。对此最低能量电子跃迁的归属情况, 后文将利用 DFT 计算进行证实。

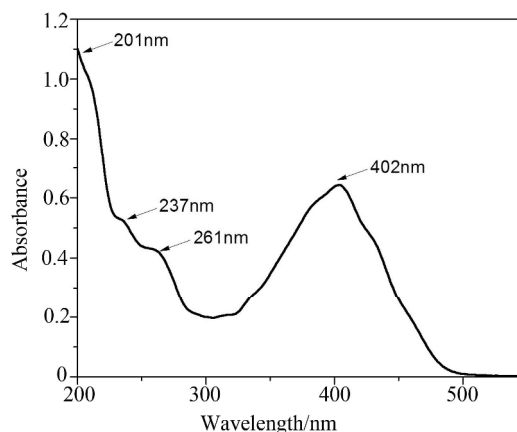


图 3 铱配合物(2)在乙腈溶液中的紫外吸收光谱

Fig.3 UV-Vis absorption spectrum of iridium complex (2) in CH_3CN solution

2.4 光谱跃迁模拟计算

为探究铱配合物(2)的最低能量电子跃迁和最低三重态的归属, 采用 Gaussian09 程序^[9]对其进行了理论计算研究。其中使用 B3LYP 方法在 6-31G 基组上对铱配合物(2)进行了结构优化, 然后采用含时密度泛函(TDDFT)方法计算了其前线分子轨道能级和吸收光谱, 结果如图 4 和表 1 所示。从图 4 中可以看出, 分子中的 HOMO 轨道电子云主要集中在金属铱离子和主配体的苯胺环上, 而 LUMO 轨道电子云则集中在主配体周围。通过计算可知, 铱配合物(2)的最低单重态能量跃迁(S_1)和最低三重激发态(T_1)都来源于 HOMO \rightarrow LUMO 的轨道电子跃迁, 属于金属到配体的电荷转移的 MLCT 特征。另外, 铱配合物(2)的 HOMO 轨道与 LUMO 轨道之间能级差为 3.39 eV, 相应的计算波长为 450 nm, 略大于实际紫外吸收波长(402 nm)。

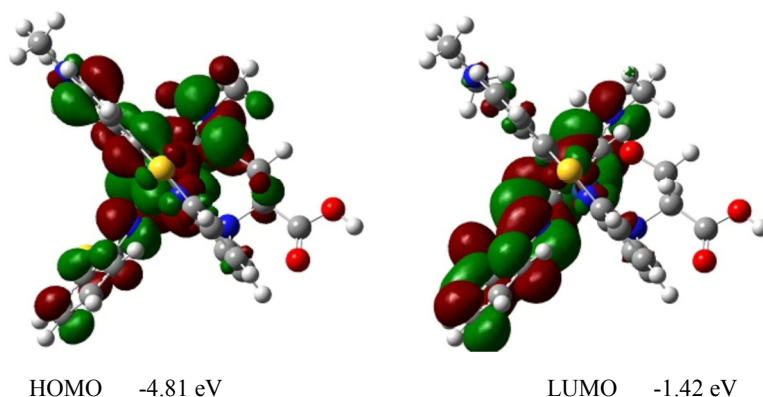


图 4 铱配合物(2)的 HOMO 和 LUMO 前线分子轨道能级分布图

Fig.4 Frontier molecular orbitals of HOMO and LUMO for iridium complex (2)

表 1 铱配合物(2)的 S_1 和 T_1 态的计算波长和主要电子跃迁
Tab.1 Calculated wavelengths and main charge transfer characters of S_1 and T_1 states for iridium complex (2)

激发态	强度/f	主要贡献轨道	跃迁特征
S_1	0.0868	HOMO \rightarrow LUMO	MLCT
T_1	0	HOMO \rightarrow LUMO	MLCT

2.5 荧光发射光谱

图 5 为铱配合物(2)对 Hg^{2+} 体系的荧光滴定光谱图, 配合物的溶液所用的溶剂为极性较高的乙腈, 有利于铱配合物(2)激发态的稳定性。

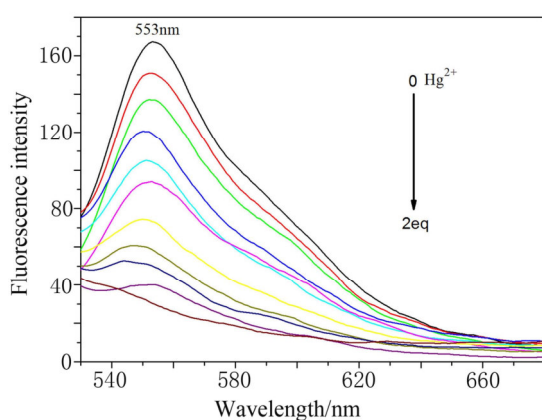


图 5 铱配合物(2)随 Hg^{2+} 浓度增加的荧光滴定光谱图

Fig.5 Fluorescence titration spectra of iridium complex (2) upon addition of Hg^{2+}

由图 5 可以看出, 铱配合物(2)在 353 nm 激发光照射下, 其发射峰为 553 nm, 属于黄绿光。当引入 Hg^{2+} 后, 荧光产生强烈的猝灭, 但是发射峰位置没有发生改变, 这表明主要是静态猝灭作用^[10]。随着 Hg^{2+} 浓度的增加, 荧光发射强度逐渐减弱, 表明 Hg^{2+} 与铱配合物(2)的识别基团结合后破坏了其分子结构, 这样分子内的电子转移反应受阻, 因此荧光发射强度减弱。这一结果表明该配合物对重金属 Hg^{2+} 具有很好的识别作用, 是一种“turn-off”型磷光探针。

3 结论

本文以对二甲胺基苯甲醛、邻氨基苯硫酚为原料, 在硫代硫酸钠的条件下简单、快速地合成了苯并噻唑类主配体(1), 再与水合三氯化铱、辅助配体 L-丝氨酸反应得到一种氨基酸类铱(III)配合物(2)。通过 1H NMR, MS 和 IR 表征确认其结构。同时采

用密度泛函理论(DFT)对铱配合物(2)进行了结构优化; 在优化的结构基础上通过含时密度泛函(TDDFT)方法对此铱配合物的最低能量电子跃迁(S_1)和最低三重激发态(T_1)进行了计算, 结果表明它们都来源于金属到配体上的电荷转移(MLCT)。采用紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱详细研究了该铱配合物光物理性质, 铱配合物(2)的最大发射峰为 553 nm, 表现为黄绿光的磷光体, 而且离子的荧光滴定光谱图表明该配合物对重金属 Hg^{2+} 具有很好的识别作用, 是一种“turn-off”型化学传感器。

参考文献:

- [1] HU P, JIN L, ZHU C. A simple and sensitive fluorescent sensing platform for Hg^{2+} ions assay based on G-quenching[J]. *Talanta*, 2011, 85: 713-717.
- [2] LEE J S, HAN M S, MIRKIN C A. Colorimetric detection of mercuric ion (Hg^{2+}) in aqueous media using DNA-functionalized gold nanoparticles[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2007, 46(22): 4093-4096.
- [3] PETERSON J I, GOLDSTEIN S R, FITZGERALD R V, et al. Fiber optic pH probe for physiological use[J]. *Analytical chemistry*, 1980, 52(6): 864-869.
- [4] 熊小莉, 刘德春. 联噻唑衍生物荧光猝灭汞离子传感器的研究[J]. *分析测试学报*, 2007, 26(5): 722-723.
XIONG X L, LIU D C. Synthesis of (4,4'-Di(tert-butyl)-2,2'-bithiazole) and its fluorescence response toward mercury(II)[J]. *Journal of instrumental analysis*, 2007, 26(5): 722-723.
- [5] 陈力, 晏彩先, 常桥稳, 等. 离子型黄光铱磷光配合物的合成、结构及光物理性能研究[J]. *贵金属*, 2018, 39(4): 18-24.
CHEN L, YAN C X, CHANG Q W, et al. Synthesis, structure and photophysical property of a yellow ionic iridium phosphorescent complexes[J]. *Precious metals*, 2018, 39(4): 18-24.
- [6] 郭远辉, 梅群波, 颜芳, 等. 铱配合物在磷光化学传感器中的应用[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(4): 739-750.
GUO Y H, MEI Q B, YAN F, et al. Application of iridium (III) complexes in phosphorescent chemosensors[J]. *Acta physico-chimica sinica*, 2012, 28(4): 739-750.