

基于杯吡咯及其衍生物的化学传感器研究进展

张 政 朱照琪 孙寒雪 魏慧娟 李 安*

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘 要 杯吡咯是近年来一类新兴的超分子主体化合物,由于其独特的结构和理化性质,使得杯吡咯及其衍生物在识别金属离子、阴离子和中性小分子方面应用广泛。通过引入不同基团、改变其空腔大小得到的主体可以与不同大小、不同性质的客体分子相匹配,可作为敏感材料应用于离子选择电极、离子敏感场效应管、压电晶体、离子光导膜等多种类型的化学传感器上,对各种阴离子和中性分子的识别和检测。

关键词 杯吡咯衍生物,阴离子检测,化学传感器,分子识别

Research progress of chemical sensor based on calixpyrrole and its derivative

Zhang Zheng Zhu Zhaoqi Sun Hanxue Wei Huijuan Li An

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Calixpyrrole was a new class of supramolecular host compounds in recent years. Because of its unique structure and physicochemical properties, calixpyrrole and its derivatives have been widely used in the recognition of metal ions, anions and neutral small molecules. By introducing different groups, the main body which can change the cavity size can match the guest molecules of different size and different nature, and can be used as the sensitive material in ion selective electrode, ion sensitive field effect transistor, piezoelectric crystal, ion photoconductive film And many other types of chemical sensors, for a variety of ions and neutral molecules identification and detection.

Key words calixpyrrole derivative, anion detection, chemical sensor, molecular recognition

超分子化学研究最早起源于 Pedersen 等对冠醚配位性能发现^[1]。伴随着分子自组装和分子识别的深入研究以及环糊精、冠醚和杯芳烃等大环配体的发展在近年得到迅猛发展,这些大环化合物的分子间可以通过非共价键作用与离子或中性分子复合形成超分子,而另一类超分子的主体化合物-杯[4]吡咯及其衍生物主要依赖其空腔结构及疏水基团的作用对中性小分子^[2-3]、阴离子可以产生识别作用^[4-6]而逐渐引起人们的兴趣。

利用杯吡咯及其衍生物独特的结构和性质,将其作为高选择性配体应用在分析化学中,杯吡咯分子可以通过超分子作用与离子、中性小分子等客体分子络合。此外,杯吡咯分子可作为敏感材料用于识别和检测阴离子和中性分子的化学传感器中,从而使分子识别机制得到更好的发展。在相应的化学传感器中,待测物经扩散作用与选择性薄膜接触,经

过分子识别,产生的信息被转换器转变成可识别的电信号,再经过仪表放大输出,就可以得到被测物质中包含的各种信息。

1 杯吡咯及其衍生物的分子识别性能研究

基于对化学反应过程和生物体生理过程中阴离子和中性分子重要性的认识,而且相对于阳离子的识别,阴离子和中性分子的识别更难完成,由此,杯吡咯及其衍生物对中性分子和阴离子表现出的优秀的识别性能,逐渐成为研究人员关注的热点,并在阴离子键合、传感器的应用等方面显示出潜在的应用前景。

1.1 对阴离子的键合

杯[4]吡咯属于杯芳烃的类似物,是由 SP^3 杂化碳原子和吡咯环通过吡咯环 α 位连接组成的一类非共轭大环化合物。1996 年,首次由美国 Texas 大

基金项目:国家自然科学基金项目(51663012,51462021)

作者简介:张政(1995-),男,硕士,主要从事共轭微孔材料和化学传感器的研究。

联系人:李安(1973-),男,博士,研究员,博士生导师,主要研究领域为微纳孔化工材料,作为项目负责人主持了国家自然科学基金、甘肃省杰出青年基金、甘肃省自然科学基金等项目的研究。

学 Sessler 课题组在对阴离子受体进行研究时发现,这类具有 4 个吡咯环的大环分子,在溶液和固体状态下,对阴离子(基团)和中性小分子,如甲醇、二甲基甲酰胺(DMF)等具有选择性识别作用^[7-9],从而可以应用于超分子化学领域。杯吡咯及其衍生物作为离子及离子对的受体已广泛应用于化学传感器中。

2000 年, Pavel 课题组^[10]报道了基于杯吡咯的阴离子传感器,实验结果表明杯吡咯对阴离子具备更好的键合能力。Lee 等^[11]于 2003 年制备了改进过的杯[4]吡咯阴离子受体模型,并且通过引入不同的基团,可以使得杯[4]吡咯体系固有的阴离子键合能力得到进一步加强。还可以通过引入不同的官能团,或者改变杯吡咯空腔的大小,对其进行功能化改性来继续调整体系的固有性质。Ryuhei 等^[12]在 2006 年,通过核磁共振滴定技术和紫外-可见分析光谱等方法研究了不同杯[4]吡咯衍生物及其异构体衍生物对阴离子识别能力之间存在的差异,并发现两者对相同阴离子的键合能力存在较大差异。2011 年, Kim 等^[13]合成了一种既能识别卤素阴离子又能识别离子对的主体化合物 *N*-甲苯磺酰基吡咯烷杯[4]吡咯。Mahanta 等^[14]在 2012 年合成出 3 种杯吡咯的衍生物,其中 2 种主体化合物对 F^- 具有很好的识别作用,并计划通过继续修饰衍生物来加强检测体系对其他阴离子的响应。Zhou 等^[15]还发现杯[4]吡咯可以识别镧系元素(稀土元素),形成的复合物可以作为一种高效的催化剂,并采用分子模拟的方法研究了经过不同改性后的 4 种杯[4]吡咯对同一客体卤素阴离子的识别作用,阐述了修饰基团的引入对卤素阴离子识别作用的影响,同时为研究工作提供了一定的理论依据^[16]。2005 年, Nishiyabu 等^[17]以简单改性的杯[4]吡咯,采用显色反应来检测热解的羧酸盐,过程简单又易识别,为其在化学传感器中的应用打下了良好的基础。

2017 年, Mulugeta 课题组^[18]采用经过修饰的内消旋杯[4]吡咯,在荧光条件下以荧光响应的变化来检测碳酸氢根离子,提供了基于水合捕获的方法来识别阴离子形式的二氧化碳(CO_2)。Pavel 等^[19]采用氟化的杯芳烃衍生物来获得具有更强选择性和亲和性的阴离子受体。Yoo 等^[20]合成的加入二吡咯基喹啉的杯[4]吡咯,具有对阴离子的选择性,在样品暴露于氟化物、磷酸二氢盐和乙酸根离子条件下,选择性得到加强并可发生比色反应。2017 年, Kim 等^[21]也是采用荧光反应来对比经过修饰的杯吡咯衍生物对不同阴离子诱导作用的强弱。

1.2 对中性分子的键合

近年来,对中性分子的识别一直是超分子化学研究中存在的难点。由于中性分子的结构中产生氢键的位点少,且缺乏疏水作用,导致其与受体分子难以形成非共价作用,限制了它的实际应用。因此,中性分子识别化学研究的核心是通过分子设计手段,来合成具有较高亲合力和良好选择性的受体,从而提高对中性小分子的辨识度。

Allen 等^[22]发现 meso-八甲基杯[4]吡咯在溶液中对胺、低级醇和其他含氧中性底物存在一定的亲和现象,由此得出杯吡咯对中性小分子存在一定的识别作用。采用 X 射线衍射方法研究了晶体结构,从而提供了杯吡咯受体分子所采取的构象形式,以及超分子体系中的氢键作用方式。Bonomo 等^[23]由晶体衍射说明了四甲基-四对羟基苯基杯[4]吡咯可以和乙酸、丙酮及 DMF 等中性小分子结合。Baysak 等^[24]采用经过杯吡咯修饰的碳纳米管来检测丙酮蒸汽,根据电阻的变化来检测丙酮分子,经过杯[4]吡咯装饰的传感器对丙酮分子表现出快速和选择性感测,而且传感器对丙酮呈现对数响应,浓度在 $20 \sim 500 \times 10^{-6}$ 之间。Fan 等^[25]发现杯吡咯作为气相色谱固定相的巨大潜力,2 种不同改性的杯吡咯对不同极性的小分子具有不同的选择性,也从侧面说明了杯吡咯对小分子具有选择和辨识作用。

2 化学传感器的应用

化学敏感层和物理转换器构成了化学传感器,它是一类可以提供化学组成直接信息的传感器件,其工作原理是通过具有选择性俘获功能的接受器,对特定的待检测物质产生响应,从而对分析质进行检测^[26-27]。整个化学传感器的重中之重就在于分子识别系统。因此,分子识别系统的选择,以及如何改进其对特定分析质的选择辨识能力成为化学传感器研究的主要方向。

化学传感器包含多种类型,其中荧光传感器和比色传感器是应用于阴离子检测中最常见的两大类。一般来讲,阴离子化学传感器主要由两大块构成,一部分是识别基团,可以用来键合特定的阴离子,另一部分是信号基团,用来反馈光谱信息(颜色或荧光)。

2.1 荧光化学传感器

处于基态的分子在一定波长光的照射下获得能量,电子以辐射的形式发射光子跃迁到基态的振动能级上,发射出另一较长波长的光,这就是荧光的由

来,所以荧光是一种光致发光现象。由于所观测到的发射光谱波长总是大于其激发波长,易于检测,所以荧光极其灵敏,已作为一种检测手段,常被应用在生物、医学和分析化学等领域。传感器信号单元的光物理性质也会随着与阴离子的键合而发生变化,因此在设计和合成具有特定功能的阴离子荧光化学传感器的过程中,对荧光变化的传感机理的研究显得至关重要^[28]。荧光传感器在高选择性和高灵敏度方面具有突出的优势,在用于阴离子识别的荧光化学传感器设计过程中,关键在于含荧光发色团的络合试剂的合成。要得到具有选择性的阴离子荧光化学传感器,可以将对特定底物具有亲合作用的受体和恰当的荧光基团,通过共价键或非共价键结合,使受体在接纳阴离子或小分子时能够引起荧光强度发生变化,通过判别荧光的淬灭或增强就可以实现对特定阴离子的检测,就可以得到具有荧光信号响应的化学传感器。

1999年,Miyaji等^[29]合成了葱连接的杯[4]吡咯,并将其添加到荧光化学传感器中用于检测阴离子,通过荧光的显著淬灭可知与阴离子发生结合。2015年,Ghorpade等^[30]开发了4种基于杯[4]吡咯的新型阴离子传感器,采用将杯[4]吡咯与2种不同的二酮吡咯并吡咯偶联,传感器选择阴离子时可观察到明显的颜色变化和荧光淬灭。

2.2 比色化学传感器

采用染料分子输出的光学信号的改变可以实现基于比色法的传感器的检测。有生色团的主体化合物与客体反应,生成化合物时颜色发生改变,从而实现阴离子比色传感。在阳离子识别中,以颜色变化作为输出信号的比色传感器的应用已较为广泛,而在阴离子的识别中则相对起步较晚。在识别阴离子时,阴离子与作为识别单元的电子给体或电子受体相互作用,使得体系的共轭性增强,从而引起吸收光谱的红移,就会使信号基团发生颜色变化。基于比色法的化学传感器与荧光化学传感器相比,优势在检测过程不需要借助昂贵的设备,仅凭肉眼观察就能直接看出,过程更简洁、结果更直观。而对大多数的比色化学传感器,体系中包含的偶氮、硝基苯等基团在键合完阴离子之后,整个体系的吸收波长也会随之向长波方向移动。

2010年,Miyaji等^[31]在二氯甲烷溶液中采用修饰过的杯[4]吡咯充当阴离子的比色传感器,通过肉眼可见的显色反应来检测相应的阴离子,整个过程方便快捷。2014年,Farinha等^[32]采用取代的杯

[4]吡咯作为显色阴离子分子探针,而且对阴离子具有较高的亲和性。2016年,Yeon等^[33]采用改性后的杯[4]芳烃与杯[4]吡咯的混合物应用于铯盐离子对传感器,铯离子的显色离子对传感器在各种条件下均表现出有能力绑定、提取和以较高的选择性检测铯离子盐的能力,显色反应可通过肉眼观察到。

此外,杯[4]吡咯还可以被引入电化学传感器^[34],通过电化学手段来检测阴离子。Thiampanya等^[35]发现经过偶氮修饰的杯[4]芳烃、杯[4]吡咯大分子可以作为一种可靠的氟化物传感器。Aydogan等^[36]将3,4-乙烯二氧噻吩功能化的杯[4]吡咯用于电化学传感器,用来检测水中含有的氟化物,并分别在溶液和固态条件下研究了阴离子传感器的辨识能力。

3 结语

由于在生物化学、催化和医学等领域,阴离子都扮演着十分重要的角色,人们开始逐渐关注应用于阴离子检测的化学传感器。近年来,随着合成化学及超分子化学的不断发展,尤其是各种化学传感器设计思路的革新,用来检测生物小分子和阴离子新型分子传感器的合成和设计已逐渐成为科研的热点。

基于以上认识,可以采用杯[4]吡咯及其衍生物的分子识别特性,将其应用于化学传感器对阴离子及小分子识别中,化学传感器的亲和性和选择性也会同时得到加强。此外,还可以研究各种改性的杯吡咯异构体对阴离子与中性分子识别能力的强弱和差别,从而研制出响应更快的传感器,推动阴离子化学传感器的研究更上一层楼,使其在各领域发挥出更大的作用。

参考文献

- [1] Pedersen C J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1967, 89(26): 7017-7036.
- [2] Dey S, Pal K, Sarkar S. Synthesis of β -octabromocalix[4]pyrroles and conformational diversity in their acetone inclusion complexes[J]. *Tetrahedron Letters*, 2008, 49(6): 960-964.
- [3] Dehaen W, Gale P A, Garcagarrido S E, et al. Anion recognition by *N*-confused calix[4]pyrrole- α -carbaldehyde and its Knoevenagel reaction derivatives[J]. *New Journal of Chemistry*, 2007, 31(5): 691-696.
- [4] Boaz T, Alexer S, Moshe K, et al. ChemInform abstract: selective anion binding and solid-state host-guest chemistry of an extended cavity calix[6]pyrrole[J]. *Chemical Communications*, 2000, 32(1): 13-14.

- [5] Yang W, Yin Z, Li Z, et al. A new acenaphthenequinone-based calix[4]pyrrole; synthesis, structure and anion binding study [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 889(1/3): 279-285.
- [6] Giri N G, Chauhan S M S. Spectroscopic and spectrometric studies of anion recognition with calix[4]pyrroles in different reaction conditions [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 74(1): 297-304.
- [7] Gale Philip A, Sessler Jonathan L, Král Vladimír, et al. Calix [4]pyrroles; old yet new anion-binding agents [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(21): 5140-5141.
- [8] Gale P A, Sessler J L, Allen W E, et al. Calix[4]pyrroles; c-rim substitution and tunability of anion binding strength [J]. *Cheminform*, 1997, 28(33): 665-666.
- [9] Sessler Jonathan L, Anzenbacher Avel, Miyaji Hidekazu, et al. Modified calix [4] pyrroles [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(10): 3471-3478.
- [10] Pavel Anzenbacher J, Karolina Jursiková A, Sessler J L. Second generation calixpyrrole anion sensors [J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 122(38): 9350-9351.
- [11] Lee C H, Na H K, Yoon D W, et al. Single side strapping; a new approach to fine tuning the anion recognition properties of calix[4]pyrroles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(24): 7301-7309.
- [12] Ryuhei Nishiyabu, Minh A P, Wim Dehaen A, et al. Synthesis, structure, anion binding, and sensing by calix[4]pyrrole I-somers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(35): 11496-11504.
- [13] Kim S K, Gross D E, Cho D G, et al. *N*-tosylpyrrolidine calix [4]pyrrole: synthesis and ion binding studies [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2011, 76(76): 1005-1012.
- [14] Mahanta S P, Kumar B S, Baskaran S, et al. Colorimetric sensing of fluoride ion by new expanded calix[4]pyrrole through anion- π interaction [J]. *Organic Letters*, 2012, 14(2): 548-552.
- [15] Zhou S, Wang H, Ping J, et al. Synthesis and characterization of organolanthanide complexes with a calix[4]-pyrrolyl ligand and their catalytic activities toward hydrophosphonylation of aldehydes and unactivated ketones [J]. *Organometallics*, 2012, 31(5): 1696-1702.
- [16] 冯文玲. 杯[4]吡咯及其衍生物对离子及离子对识别作用的分子模拟研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2012.
- [17] Nishiyabu R, Jr A P. Sensing of antipyretic carboxylates by simple chromogenic calix[4]pyrroles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(23): 8270-8281.
- [18] Mulugeta E, He Q, Sareen D, et al. Recognition, sensing, and trapping of bicarbonate anions with a dicationic meso-bis(benzimidazolium) calix[4]pyrrole [J]. *Chem*, 2017, 3(6): 1008-1020.
- [19] Pavel Anzenbacher, Tirsh A C, Hidekazu Miyaji, et al. Fluorinated calix[4]pyrrole and dipyrrolylquinoxaline; neutral anion receptors with augmented affinities and enhanced selectivities [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(42): 10268-10272.
- [20] Yoo J, Kim M S, Hong S J, et al. Selective sensing of anions with calix [4] pyrroles strapped with chromogenic dipyrrolylquinoxalines [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2009, 74(3): 1065-1069.
- [21] Kim S K, Hong G L, Vargaszúnya G I, et al. A fluorogenic calix[4]pyrrole with a small rigid strap showing different fluorescent responses to anions [J]. *Supramolecular Chemistry*, 2017, 23(9): 1-7.
- [22] Allen W E, Gale P A, Brown C T, et al. Binding of neutral substrates by calix[4]pyrroles [J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(49): 12471-12472.
- [23] Bonomo L, Solari E, Toraman G, et al. ChemInform abstract; a cylindrical cavity with two different hydrogen-binding boundaries; the calix[4]arene skeleton screwed onto the meso-positions of the calix[4]pyrrole [J]. *Cheminform*, 2000, 31(10): 2413-2414.
- [24] Baysak E, Yuvayapan S, Aydogan A, et al. Calix[4]pyrrole-decorated carbon nanotubes on paper for sensing acetone vapor [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017, 258: 484-491.
- [25] Fan J, Wang Z, Li Q, et al. Calix[4]pyrroles; highly selective stationary phases for gas chromatographic separations [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1362: 231-240.
- [26] Gale P A, Gale P A, Twyman L J, et al. A colourimetric calix [4]pyrrole-4-nitrophenolate based anion sensor [J]. *Chemical Communications*, 1999, 18(18): 1851-1852.
- [27] Sessler J L, An D, Cho W S, et al. Calix[2]bipyrrrole[2]furan and calix[2]bipyrrrole[2]thiophene; new pyrrolic receptors exhibiting a preference for carboxylate anions [J]. *Cheminform*, 2004, 35(10): 13646-13652.
- [28] 黄晓梅. 基于苯并吡喃酮的阴离子化学传感器及萘酰亚胺功能材料的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [29] Miyaji H, Jr P A, Sessler J L, et al. Anthracene-linked calix[4]pyrroles; fluorescent chemosensors for anions [J]. *Chemical Communications*, 1999, 14(17): 1723-1724.
- [30] Ghorpade T K, Patri M, Mishra S P. Highly sensitive colorimetric and fluorometric anion sensors based on mono and dicalix[4]pyrrole substituted diketopyrrolypyrroles [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2015, 225: 428-435.
- [31] Miyaji H, Sato W, Sessler J L. Naked-eye detection of anions in dichloromethane; colorimetric anion sensors based on calix [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 39(10): 1777-1780.
- [32] Farinha Andreia S F, Fernandes Mónica R C, Tomé Augusto C. Chromogenic anion molecular probes based on β , β' -disubstituted calix[4]pyrroles [J]. *Sensors & Actuators B (chemical)*, 2014, 200: 332-338.
- [33] Yeon Y, Leem S, Wagen C, et al. 3-(Dicyanomethylidene)indan-1-one-functionalized calix [4] arene-calix [4] pyrrole hybrid; an ion-pair sensor for cesium salts [J]. *Organic Letters*, 2016, 18(17): 4396.
- [34] Nielsen Kent A, Jeppesen Jan O, Levillain Eric, et al. Mono-tetrathiafulvalene calix[4]pyrrole in the electrochemical sensing of anions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(2): 187-191.
- [35] Thiampanya P, Muangsins N, Pulpoka B. Azocalix[4]arene strapped calix[4]pyrrole; a confirmable fluoride sensor [J]. *Organic Letters*, 2012, 14(16): 4050-4053.
- [36] Aydogan A, Koca A, Sener M K, et al. EDOT-functionalized calix[4]pyrrole for the electrochemical sensing of fluoride in water [J]. *Organic Letters*, 2014, 16(14): 3764-3767.

收稿日期: 2018-02-26

修稿日期: 2019-03-16