

# 阴离子显色剂偶氮染料异方酸二酰胺 与含氧酸根离子的作用机理\*

杨明理 孙泽民 鄢国森

(四川联合大学化学系, 成都 610064)

**摘要** 提出了 1,3-N,N'-双-[4-(4'-硝基苯偶氮) 苯基] 异方酸二酰胺(BNBPS) 与阴离子的作用模型, 运用 AM1 法研究了 BNBPS 与部分含氧酸根离子的作用, 阐明了显色反应的机理, 解释了  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  等与 BNBPS 作用是否显色的原因, 从理论上预测了 BNBPS 可作为  $\text{SO}_4^{2-}$  的显色剂.

**关键词** 阴离子显色剂 方酸衍生物 AM1 方法

由于方酸衍生物在光导材料, 非线性光学材料, 光记录材料等领域有广泛的应用前景<sup>[1~4]</sup>, 方酸化学在近年来取得长足进展. 在不断合成新的方酸衍生物的同时, 一些新的物理化学性质陆续被发现. 1992 年郁陵庄等人<sup>[5]</sup>发现, 1,3-N,N'-双-[4-(4'-硝基苯偶氮) 苯基] 异方酸二酰胺(BNBPS) 能对含  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$  体系显色, 显色剂由红色( $\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$ ) 变为蓝色( $\lambda_{\max} = 638 \text{ nm}$ ), 能够用直接分光光度法进行定量测定. 但究竟是  $\text{HCO}_3^-$  还是  $\text{CO}_3^{2-}$  有显色反应, 实验难以确定. 1996 年, 又报道了 BNBPS 与氟离子的显色反应<sup>[6]</sup>. 显色剂在化学分析中有着广泛的应用, 在迄今发现的显色剂中, 阳离子显色剂居多, 阴离子显色剂相对较少<sup>[7,8]</sup>. BNBPS 对部分阴离子的显色实验表明, 在方酸衍生物中有可能发现一类新的阴离子显色剂. 上述显色反应的产物稳定存在的时间仅数小时, 难以分离出来进行结构分析, BNBPS 与负离子的作用机理尚不清楚. 本文提出了 BNBPS 与负离子的作用模型, 运用量子化学方法探讨了显色反应机理, 提出了影响显色反应的几个因素, 解释了  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  与 BNBPS 是否显色的实验现象, 预测了 BNBPS 可作为  $\text{SO}_4^{2-}$  的显色剂.

## 1 方法

BNBPS 是一种 1,3 取代方酸衍生物(图 1), 对其电子结构的 AM1 研究表明, 该分子具有两个显著特点<sup>[9,10]</sup>: (1) 四碳环与周围杂原子在同一平面上, 并且与偶氮苯组成了共轭体系; (2) 四碳环是缺电子结构单元, 具有亲电性. 分析 BNBPS 分子的电荷分布可以发现, C1~C4 的净电荷值分别为 -0.09, +0.25, +0.25, -0.08, 四碳环的总净电荷值为 +0.33, 它与 2 个硝基 N(净电荷值分别为 +0.56 和 +0.57) 一起构成了该分子的 3 个主要的正电荷中心.

1998-03-23 收稿, 1998-06-24 收修改稿

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 29706115)

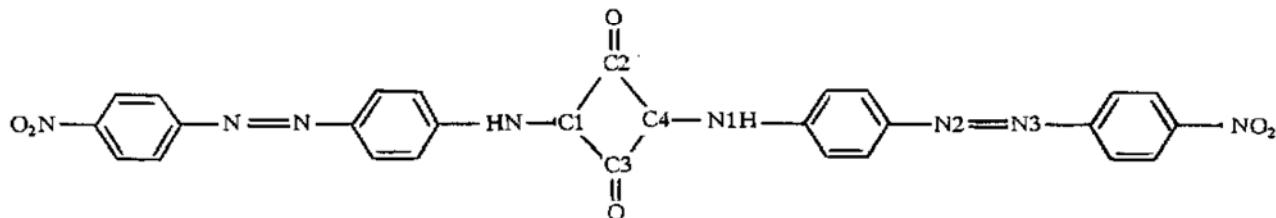


图 1 BNBPS 分子结构示意图

本质上, BNBPS 与负离子之间的作用是一种亲电反应, 负离子倾向于作用正电荷集中的原子或基团。在 BNBPS 的 3 个正电荷中心中, 由于硝基上的 2 个氧原子(净电荷值分别为 -0.35 和 -0.36)的强排斥作用, 负离子只能与四碳环作用<sup>[2, 11, 12]</sup>。四碳环中, C2 和 C3 虽带有正的静电荷, 同样地由于与之相连的氧原子的排斥, 负离子难以直接与它们作用, 而 C1 和 C4 只带有少量负的静电荷, 因此我们设计了负离子通过四碳环中心, 沿平面法线方向靠近四碳环的模型(图 2),  $r$  为负离子与环平面的距离。负离子在受到 C2 和 C3 吸引作用的同时, 受到 C1 和 C4 的排斥作用, 在距离较远时, 以吸引作用为主, 随着  $r$  的减小, 排斥作用增强, 当  $r$  为某一值时, 吸引和排斥作用达到平衡, 将得到分子的平衡构型。可以预料, 在体系总能量与  $r$  的关系图中(图 3), 将会有一节点, 后面的计算证实了这一点。对所得的平衡构型进行频率分析, 确定出稳定构型。然后, 分别计算其基态和第一激发态的总能量, 由此计算出最大吸收波长  $\lambda_{\max}$ , 得到其颜色变化规律。

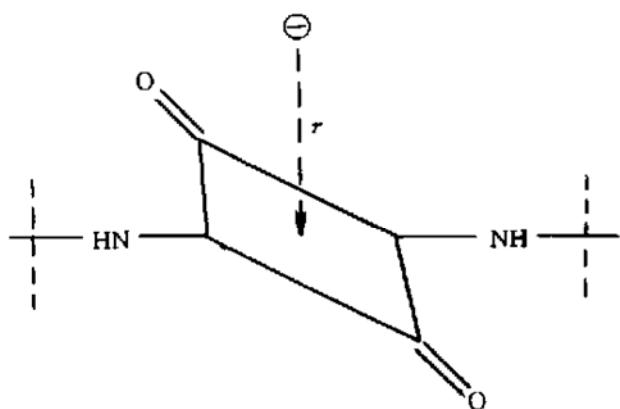
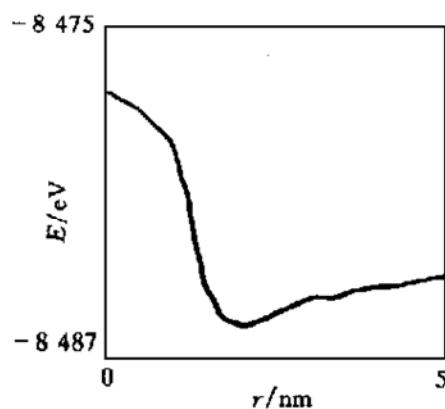


图 2 负离子与 BNBPS 分子作用模型

图 3  $[\text{BNBPS}-\text{CO}_3]^{2-}$  体系总能量与  $r$  的关系

## 2 结果与讨论

### 2.1 BNBPS 与 $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$

$\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  均为平面结构, 当其向四碳环靠近时, 有两种方式: (1) 与 C2, C3 共面; (2) 与 C1, C4 共面。 $\text{CO}_3^{2-}$  中, 各 O 原子是等价的,  $\text{HCO}_3^-$  中, 3 个 O 的性质不同, 2 个羧基 O 中, 其中之一与羟基 H 形成氢键, 从键饱和度和空间效应考虑, 另一羧基 O 与四碳环作用的可能性较大, 我们将其标记为  $\text{O}^*$ 。表 1 分别列出了按两种方式得到的  $[\text{BNBPS}-\text{HCO}_3]^-$  和  $[\text{BNBPS}-\text{CO}_3]^{2-}$  的 AM1<sup>[13]</sup> 计算结果。计算时, 将 BNBPS 分子放在  $xy$  平面,  $z$  轴通过四碳环中

心垂直于环平面, 即负离子沿  $z$  轴作用于 BNBPS 分子.

表 1 AM1 法得到的体系总能量

体系	[BNBPS-HCO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[BNBPS-CO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	BNBPS	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
作用方式	I II	I II			
总能量/ eV	- 8 502. 722 7 - 8 502. 730 3	- 8 485. 633 5 - 8 485. 827 1	- 7 396. 483 7	- 1 086. 390 7 - 1 105. 722 5	

由表列数据可以计算得到, 生成[BNBPS-HCO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 前后体系的总能量变化分别为 - 0.516 5 eV( I ) 和 - 0.524 1 eV( II ), 生成[BNBPS-CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 前后体系的总能量变化分别为 - 2.759 1 eV ( I ) 和 - 2.952 7 eV( II ). 可见, 负离子与 BNBPS 作用后, 将使体系的总能量降低, BNBPS 有与富电基团或离子发生亲电反应的趋势. 对于 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 按途径 I 得到的产物能量高于途径 II 得到的产物的能量, 可以认为, 反应倾向于按途径 II 进行. 以下我们只研究按途径 II 得到的产物的性质.

表 2 列出了[BNBPS-CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, [BNBPS-HCO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 和 BNBPS 的平衡构型的电子结构. 由  $r$  的大小不难看出, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 比 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 更接近环平面, 对 BNBPS 分子结构的影响更大. 与 BNBPS 比较, [BNBPS-CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 中各键键长的变化大于[BNBPS-HCO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 中相应各键键长的变化. 由 Mulliken 集居数分析得到的键级值看, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 中的 O<sup>\*</sup> 与四碳环之间有较强的相互作用, 这种作用主要由 C1 和 C4 贡献, 其键级值分别达到 0.320 和 0.323, 可见, O<sup>\*</sup> 与 C1 和 C4 有较强的键合作用, 形成 C1—O<sup>\*</sup>—C4 桥键型结构; 而 C2, C3 及周围杂原子与 O<sup>\*</sup> 的键级值很小, 与 O<sup>\*</sup> 作用极弱. 在 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 中, O<sup>\*</sup> 与四碳环的键级值很小, 说明与 BNBPS 的作用极弱. 这一点也可从体系的电荷分布得到证明, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的总静电荷值由 - 2.00 变为 - 1.34, 明显发生了电荷转移; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的总静电荷值由 - 1.00 变为 - 0.97, 电荷转移极少. 由表 1 的体系总能量值可以得到, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 形成[BNBPS-CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 的稳定化能为 2.95 eV, 明显大于 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 形成[BNBPS-HCO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 的稳定化能 (0.52 eV). 虽然在实验条件下 ( $\text{pH} = 7.8 \sim 9.5$ ), CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的浓度低于 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的浓度, 但它们之间存在离解平衡, 当 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与 BNBPS 作用生成[BNBPS-CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 后, 平衡向生成 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的方向移动. 从以上讨论可以得出结论, 在 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> / CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 体系中, 与 BNBPS 发生显色反应的应是 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

表 2 [BNBPS-CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, [BNBPS-HCO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 和 BNBPS 的电子结构

	$r/\text{nm}$	C1—O <sup>*</sup> / nm	C2—O <sup>*</sup> / nm	C2—O / nm	C4—N / nm	C1—C2 / nm	C2—C4 / nm	O <sup>*</sup> 与四碳环 的总键级值	阴离子的 净电荷
[BNBPS-CO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	0.201 2	0.225 6	0.228 2	0.123 3	0.136 3	0.148 4	0.148 3	0.697	- 1.34
[BNBPS-HCO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	0.234 7	0.255 9	0.258 1	0.123 1	0.134 6	0.148 0	0.148 0	0.053	- 0.97
BNBPS	—	—	—	0.122 9	0.133 9	0.148 0	0.147 9	—	—

我们用 IRC 法<sup>[14]</sup> 计算了 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 按图 2 所示模型逐点靠近环平面时, [BNBPS-CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 体系的总能量, 结果见图 3. 随着  $r$  的减小, 总能量逐渐降低, 在  $r = 0.20 \text{ nm}$  附近达到最低点. 当  $r$  再减小时, 总能量迅速增大, 当  $r = 0$  时达到最大值.

为了验证上述模型和探讨 BNBPS 的显色机理, 分别计算了[BNBPS-CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 和 BNBPS 体系

的基态和第一激发态的总能量, 表3列出了计算和实验结果。从相对值看, 计算值( $\Delta\lambda_{\max}=127\text{ nm}$ )与实验值( $\Delta\lambda_{\max}=108\text{ nm}$ )符合较好, 根据设计的模型, BNBPS与负离子作用后, 体系的基态和第一激发态的能量差减小, 吸收向长波方向移动, 在可见光范围内, 即表现出由浅色向深色的变化过程。

表3 BNBPS 及 $[\text{BNBPS}-\text{CO}_3]^{2-}$  的电子吸收光谱

	$E_{\text{基态}}/\text{eV}$	$E_{\text{激发态}}/\text{eV}$	$\lambda_{\text{cal}}/\text{nm}$	$\Delta\lambda_{\text{cal}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{exp}}/\text{nm}^{[5]}$	$\Delta\lambda_{\text{exp}}/\text{nm}^{[5]}$
BNBPS	-7 396.483 70	-7 393.706 31	446	127	530	108
$[\text{BNBPS}-\text{CO}_3]^{2-}$	-8 485.827 11	-8 483.663 83	573		638	

根据计算结果和实验现象, 提出如下的反应机理: (1) 含氧酸根阴离子受 BNBPS 分子中四碳环的正电荷吸引, 以  $\text{O}^*$  向四碳环接近。由于 C2, C3 的正电荷值远大于 C1, C4 的负电荷值, 这时以静电吸引作用为主, 作用力的大小取决于  $\text{O}^*$  的净电荷值。(2) 当两者接近至某一距离时,  $\text{O}^*$  与四碳环发生键合作用,  $\text{O}^*$  或者富电基团的部分负电荷被转移到四碳环共轭体系中, 这是反应的关键步骤。由于  $\text{O}^*$  与 C1, C4 的距离小于与 C2, C3 的距离, C1, C4 排斥力的增加快于 C2, C3 吸引力的增加, 在  $r$  较小时, C1 和 C4 排斥作用成为主要因素。如果  $\text{O}^*$  与四碳环有键合作用, 其间的电荷转移有助于减小排斥作用,  $\text{O}^*$  能够继续接近环平面, 即  $r$  值将减小; 如果没有键合作用,  $\text{O}^*$  难以进一步靠近四碳环。关于键合作用的条件, 我们在研究  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  与 BNBPS 的作用机理中得出结论, 只有  $\text{F}^-$  因其电子最高占据轨道为 2p 轨道, 与 BNBPS 中四元环上 C 的 2p 轨道能量相近, 两者之间才可能有较强的键合作用, 此工作另文报道。(3)  $\text{O}^*$  进一步靠近环平面, 直到吸引、排斥和键合作用达到平衡。由于  $\text{O}^*$  的最高占据轨道为 2p 轨道, 因此对不同的含氧酸根阴离子而言, 能否与 BNBPS 发生显色反应, 关键在于第一步, 即  $\text{O}^*$  的净电荷值。

$\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  有近似的结构和性质, 但与 BNBPS 的作用结果有很大差异。表4中的 AM1 研究结果表明,  $\text{HCO}_3^-$  中  $\text{O}^*$  的净电荷值为 -0.52, 与 BNBPS 之间吸引作用较弱, 两者之间较难接近到能够产生键合作用的距离, 产生键合作用的可能性极小, 因此 BNBPS 不对  $\text{HCO}_3^-$  显色。 $\text{CO}_3^{2-}$  中  $\text{O}^*$  的净电荷值为 -0.80, 与 BNBPS 之间吸引作用较强, 能够产生键合作用, 导致部分电荷从  $\text{O}^*$  转移到四碳环上, 使得两者在  $r$  值较小时达到平衡构型。所得新构型的电子结构和分子轨道能级与 BNBPS 比较有较大变化, 这必然引起电子光谱的改变。

表4 含氧酸根阴离子的性质比较

阴离子	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
$\text{O}^*$ 的净电荷	-0.52	-0.80	-0.56	-0.61	-1.20

## 2.2 BNBPS 与 $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$

实验发现<sup>[5]</sup>, 在 BNBPS 对  $\text{CO}_3^{2-}$  的显色反应中, 当  $\text{NO}_3^-$  的共存量很大时, 对显色反应也不发生干扰, 虽然  $\text{NO}_2^-$  的允许共存量也比较大, 但明显小于  $\text{NO}_3^-$  的允许共存量。我们按照上述模型, 研究了  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  与 BNBPS 的作用。表5列出了  $[\text{BNBPS}-\text{NO}_2]^-$  和  $[\text{BNBPS}-\text{NO}_3]^-$  的 AM1 计算结果。在平衡构型中,  $\text{NO}_3^-$  与环平面的距离较大,  $\text{O}^*$  与四碳环的总键级值仅为

0.030,  $\text{NO}_3^-$  的总净电荷值由 -1.00 变为 0.99, 被转移的电荷极少,  $\text{NO}_3^-$  与 BNBPS 之间只有微弱的相互作用; 与  $\text{NO}_3^-$  比较,  $\text{NO}_2^-$  与环平面的距离较小, 但大于  $\text{CO}_3^{2-}$  与环平面的距离,  $\text{O}^*$  与四碳环的总键级值为 0.109, 被转移的电荷为 0.11, 说明与 BNBPS 的作用弱于  $\text{CO}_3^{2-}$ , 强于  $\text{NO}_3^-$ .

表 5  $[\text{BNBPS-NO}_2]^-$ ,  $[\text{BNBPS-NO}_3^-]$  和  $[\text{BNBPS-SO}_4]^{2-}$  的电子结构

	$r/\text{nm}$	$\text{C1-O}^*$ / nm	$\text{C2-O}^*$ / nm	$\text{C2-O}$ / nm	$\text{C4-N}$ / nm	$\text{C1-C2}$ / nm	$\text{O}^*$ 与四碳环 的总键级值	阴离子的 净电荷
$[\text{BNBPS-NO}_2]^-$	0.229 7	0.251 4	0.253 7	0.123 1	0.134 8	0.148 0	0.109	-0.89
$[\text{BNBPS-NO}_3^-]$	0.240 8	0.261 5	0.263 6	0.123 0	0.134 4	0.148 0	0.030	-0.99
$[\text{BNBPS-SO}_4]^{2-}$	0.207 2	0.230 9	0.233 6	0.123 1	0.135 7	0.148 3	0.393	-1.71

表 4 显示,  $\text{NO}_3^-$  中  $\text{O}^*$  的净电荷值为 -0.56, 与 BNBPS 之间的吸引作用极弱, 两者难以发生反应.  $\text{NO}_2^-$  中  $\text{O}^*$  的净电荷值为 -0.61, 高于  $\text{NO}_3^-$ , 低于  $\text{CO}_3^{2-}$ , 与 BNBPS 之间的吸引作用也居于两者之间, 所以在浓度较大时, 可能干扰 BNBPS 的显色反应.

在阴离子显色剂中, 有关  $\text{SO}_4^{2-}$  的研究很少. 我们按照上述机理, 研究了 BNBPS 与  $\text{SO}_4^{2-}$  的作用. 由表 4 分析,  $\text{O}^*$  的净电荷值为 -1.20, 与 BNBPS 的吸引作用很强, 两者之间应有较强的键合作用. 按照图 2 模型, 我们用 AM1 法优化了  $[\text{BNBPS-SO}_4]^{2-}$  的构型, 结果见表 5. 与预料结果基本一致,  $\text{SO}_4^{2-}$  与环平面的距离较小, 净电荷值由 -2.00 变为 -1.71, 电荷转移较多,  $\text{O}^*$  对四碳环的总键级值为 0.393, 键合作用较强, 这与  $\text{CO}_3^{2-}$  的情况类似. 据此, 从理论计算可以预测, BNBPS 可作为  $\text{SO}_4^{2-}$  的显色剂.

这里需要指出,  $\text{CO}_3^{2-}$  中  $\text{O}^*$  的净电荷值小于  $\text{SO}_4^{2-}$  中  $\text{O}^*$  的净电荷值, 但却比  $\text{SO}_4^{2-}$  更靠近环平面, 这是由于  $\text{CO}_3^{2-}$  中, 各原子在同一平面形成了共轭结构, 由于键合作用被转移的电荷来源于整个离子, 能被转移的电荷值较大, 受到的排斥作用较小, 因此平衡构型中  $r$  值较小; 而  $\text{SO}_4^{2-}$  是正四面体结构, 各原子间靠  $\sigma$  键连接, 能被转移的电荷值较小, 受到的排斥作用较大, 在平衡构型中  $r$  值较大. 表 2 和表 5 中的结果证实了以上分析.

研究表明, 含氧酸根离子中与 BNBPS 直接作用的 O 原子的净电荷值, 是影响显色反应的主要因素, 其作用可分为 3 类: (1) 作用较强, 能够发生显色反应, 如  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ; (2) 作用较弱, 在浓度较大时, 对显色反应有干扰, 如  $\text{NO}_2^-$ ; (3) 作用极弱, 在浓度很大时, 也不发生显色反应, 如  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{NO}_3^-$ .

## 参 考 文 献

- West R. Oxocarbons. New York : Academic Press Inc, 1980. 185~232
- Law K Y. Organic photoconductive materials: Recent trends and developments. Chem Rev, 1993, 93(1) : 449~486
- Chen C T, Marder S R, Cheng L T. Syntheses and linear and nonlinear optical properties of unsymmetrical squaraines with extended conjugation. J Am Chem Soc, 1994, 116(7) : 3117~3118
- Scott G W, Tran K. Squaraine photophysics in polymer films. J Phys Chem, 1994, 98(44) : 11563~11569

- 5 郁陵庄, 陈益钊, 李聚才, 等. 一种碳酸氢根显色体系. 化学学报, 1992, 50: 1 005~ 1 009
- 6 郁陵庄, 陈益钊, 李聚才, 等. 偶氮染料异方酸二酰胺与氟离子的显色体系. 四川大学学报(自然科学版), 1996, 33(1): 91~ 94
- 7 Searle P L. The Berthelot or indophenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen. Analyst, 1984, 109(5): 549~ 568
- 8 Dutt M K. Color reactions of liquid organic compounds with two newly developed decolorized basic fuchsine dye reagents. Sci Cult, 1984, 50(7): 225~ 226
- 9 Dory M, Andre J M, Delhalle J, et al. Theoretical studies of electronic structure conformations, spectra and hyperpolarizabilities of squarates and related molecules. J Chem Soc Faraday Trans, 1994, 90(16): 2 319~ 2 324
- 10 Bigelow R W, Freund H J. An MNDO and CNDO/S(S+ DES CI) study on the structural and electronic properties of a model squaraine dye and related cyanine. Chem Phys, 1986, 107: 159~ 174
- 11 Tristani-Kendra M, Eckhard C J. Influence of crystal fields on the quasimetallic reflection spectra of crystal: Optical spectra of polymorphs of a squarylium dye. J Chem Phys, 1984, 81(3): 1 160~ 1 173
- 12 Law K Y, Chen C C. Squaraine chemistry. Effect of orientation on the aggregation of surfactant squaraines in langmuir-blodgett films. J Phys Chem, 1989, 93(6): 2 533~ 2 538
- 13 Dewer M J S, Zoebish E G, Healy E F, et al. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: A new general purpose on quantum mechanical molecular model. J Am Chem Soc, 1985, 107(13): 3 902~ 3 909
- 14 Fukui K. Formulation of the reaction coordinate. J Phys Chem, 1970, 74(23): 4 161~ 4 163