

• 研究论文 •

N-(二茂铁酰胺基)硫脲类阴离子受体

韩洁^a 黎朝^a 刘文侠^a 杨睿^{a,b} 江云宝^{*,a}

(^a 厦门大学化学化工学院化学系 现代分析科学教育部重点实验室 厦门 361005)

(^b 西南大学化学化工学院 重庆 400715)

摘要 我们将N-(苯甲酰胺基)硫脲类阴离子识别受体研究拓展至N-(二茂铁酰胺基)硫脲, 设计合成了N-(二茂铁甲酰胺基)-N'-(取代苯基)硫脲(**3a**~**3e**, 取代基X=*p*-OCH₃, *p*-CH₃, H, *m*-Br, *m*-CF₃), 其中二茂铁基系芳香性的电化学活性基团、“—NH—”为连接臂. 研究的目的是进一步理解“—NH—”连接臂的特性和**3a**~**3e**作为阴离子的电化学响应受体的可行性. 我们发现, **3a**~**3e**分子中的N'-苯环取代基不影响其半波电位(0.31V vs. Ag/AgNO₃); 二茂铁环芳香质子和酰胺基—NH质子的核磁化学位移不受取代基的影响, 而N'-苯基芳香质子和硫脲—NH质子的化学位移显著地受制于取代基; 说明受体**3**分子中酰胺基N—N单键高度扭曲, 阻碍了N'-苯环取代基电子效应传递至二茂铁基. 我们观察到乙腈中**3**的氧化电位因阴离子如CH₃CO₂⁻和F⁻的结合负移200 mV, 二茂铁基芳香质子的化学位移向高场移动, 意味着阴离子结合诱导了受体**3**分子中酰胺基N—N单键构型变化, 使阴离子结合信息得以传递至二茂铁环. 吸收光谱滴定实验表明, 乙腈中**3a**~**3e**与阴离子结合时在约315 nm处出现新的吸收峰, 光谱红移达5820 cm⁻¹, 阴离子如CH₃CO₂⁻和F⁻的结合常数在10⁶ mol⁻¹·L, 均远高于传统的二苯基硫脲类受体(**1**); 我们还发现, 尽管**1**和**3a**~**3e**分子中硫脲—NH质子酸性对取代基的依赖性相近, **3a**~**3e**之阴离子结合常数的取代基效应强于**1**. 我们认为, 这是由于N—N键的变构作用导致**3a**~**3e**的吸收光谱红移、阴离子结合常数和阴离子结合常数的取代基效应远高于传统的N,N'-二苯基硫脲类受体, 因而体现了“—NH—”连接臂的独特性质.

关键词 阴离子受体; 二茂铁; 硫脲; 变构作用; —NH—连接臂; 循环伏安

N-(Ferrocamido)thiourea-Based Anion Receptors

HAN, Jie^a LI, Zhao^a LIU, Wen-Xia^a YANG, Rui^{a,b} JIANG, Yun-Bao^{*,a}

(^a Department of Chemistry and the MOE Key Laboratory of Analytical Sciences, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

(^b College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715)

Abstract We extended our research on N-benzamidothiurea based anion receptors to N-ferrocamidothiureas and synthesized N-ferrocamido-N'-(substituted phenyl)thiureas (**3a**~**3e**, substituent X=*p*-OCH₃, *p*-CH₃, H, *m*-Br, and *m*-CF₃). In **3a**~**3e** an electrochemically active ferrocene moiety was employed as an aromatic counterpart of phenyl and —NH— was a spacer linking ferrocene signal reporter and the thiourea binding-site. Cyclic voltammetric experiments carried out in acetonitrile indicated that the half-wave potentials of **3a**~**3e** of 0.31 V vs. Ag/AgNO₃ were independent of the substituent at N'-phenyl ring. It was found that the ¹H NMR chemical shifts of the aromatic protons at ferrocene moiety and the amido —NH proton in **3** did not, whereas those of the N'-phenyl aromatic protons and the thioureido —NH protons did vary when the N'-phenyl substituent was changed. The azino N—N bond was hence concluded to be twisted that blocked the electronic communication between the ferrocene moiety and thiourea anion-binding site. Yet we experimentally observed that the oxidation potentials of **3a**~**3e** shifted by ca. —200 mV in the presence of anions such as CH₃CO₂⁻ and F⁻ in acetonitrile and the chemical shifts of the ferrocene aromatic protons

* E-mail: ybjjiang@xmu.edu.cn

Received January 11, 2006; revised July 17, 2006; accepted July 25, 2006.

shifted to high field upon anion binding to the thiourea moiety in **3a**~**3e**. A conformation change in the N—N bond was hence assumed for **3a**~**3e** upon anion binding. Absorption titrations indicated that anion binding to **3a**~**3e** resulted in a new absorption band at *ca.* 315 nm with a spectral red-shift of 5820 cm^{-1} irrespective of the substituent. The spectral red-shift, anion affinity of $10^6\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}$ orders of magnitude for CH_3CO_2^- and F^- , and substituent effect on the anion affinity of **3a**~**3e** were found much higher than those of the corresponding traditional *N,N'*-diphenylthiourea counterparts (**1**). It was concluded that anion binding induced conformational change in **3a**~**3e** led to enhanced anion affinity and substituent effect on the anion affinity, information indicative of allosteric character of the receptors and instructive for designing *N*-arylamido-*N'*-arylthiourea based anion receptors. Results reported here further supported the advantages of the “—NH—” spacer in *N*-benzamidothiourea-based anion receptors.

Keywords anion receptor; ferrocene; thiourea; allosterism; —NH— spacer; cyclic voltammetry

阴离子识别是超分子化学中活跃的研究领域之一^[1-13]. 识别受体与阴离子的结合主要通过氢键、静电作用和非共价键作用, 尤以氢键作用备受关注^[14-20]. 阴离子受体一般含有阴离子的结合基团和表达阴离子结合的信号报告基团, 两者可直接或通过连接臂相连. 因此, 信息报告基团、结合基团和连接臂的设计成为阴离子识别研究的关键.

硫脲是优良的氢键供体, 可与阴离子形成双重氢键, 因而被广泛地应用于构建阴离子识别受体. 我们注意到, 传统的二苯基硫脲(**1**, 图 1)与阴离子如 CH_3CO_2^- 和 F^- 结合时吸收光谱变化甚微, 光谱红移约 800 cm^{-1} (**1** 的取代基为 *p*- NO_2 除外, 乙腈中后者与阴离子结合时光谱红移达 6501 cm^{-1}). 我们向该类分子中引入酰胺基(—CONH—), 获得的 *N*-(苯甲酰胺基)-*N'*-苯基硫脲衍生物^[21,22](**2**, 图 1)乙腈中与阴离子的结合常数较 **1** 高 1~3 个数量级, 达 $10^5\sim 10^7\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}$, 并且阴离子结合诱导的吸收光谱红移为 $7373\sim 14325\text{ cm}^{-1}$. 我们认为其中的“—NH—”连接臂是赋予受体 **2** 优越的阴离子结合特性的重要结构因素^[21,22].

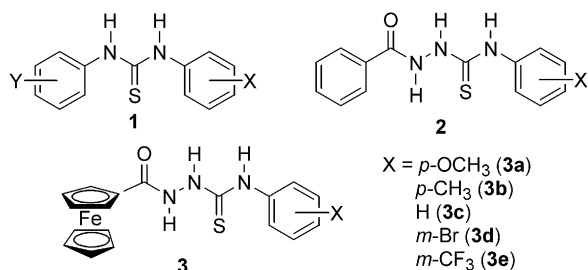


图 1 受体分子结构

Figure 1 Molecular structures of thiourea-based anion receptors

二茂铁是具有夹心结构的芳香分子, 在大多溶剂中发生易受环境影响的可逆的单电子氧化还原, 以其为结构单元的氧化还原型受体分子的研究颇为活跃^[23-25]. 但有关二茂铁(硫)脲类阴离子受体的报道相对较少^[26-37],

且多集中于单纯的电化学研究, 与光谱方法共同研究二茂铁硫脲分子与阴离子的作用尚鲜有报道^[35-38]. 为此, 我们将光化学特性的酰胺基苯基硫脲和具有电化学活性的二茂铁耦合, 设计合成了 5 个含有不同取代基的 *N*-(二茂铁甲酰胺基)-*N'*-(取代苯基)硫脲衍生物(**3**, 图 1), 研究了乙腈中 **3** 的电化学和吸收光谱性质对阴离子的响应和阴离子结合性质的取代基效应, 以进一步理解“—NH—”连接臂的特性和作为新型电化学式阴离子识别受体的可行性.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Varian Cary 300 紫外-可见吸收光谱仪(1 cm 石英液池); Varian Unity⁺500 MHz 核磁共振仪(DMSO-*d*₆, TMS 内标); CHI-814a 型电化学分析仪. 电化学实验均在乙腈溶液中进行, 以 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ *n*-Bu₄NClO₄ 为支持电解质, 工作电极为铂电极($\Phi=2\text{ mm}$), 参比电极为 Ag/AgNO₃ 电极, 铂丝为辅助电极, Fc^+/Fc 为标准, 扫描速度为 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 全部操作在氮气氛下进行, 温度为 $(25\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$. 测定前, 工作电极先后经 3 和 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 打磨至无刻痕镜面, 继用丙酮、超纯水超声清洗. 电极系统经二茂铁标定 $E_{1/2}(\text{Fc}^+/\text{Fc})=0.08\text{ V}$, $\Delta E_p=E_{pa}-E_{pc}=75\text{ mV}$, 该值与相同实验条件下的文献值^[39]基本一致. 配制浓度为 $5.0\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的受体分子乙腈溶液, 于 CHI-814a 电化学分析仪上测绘循环伏安曲线, 计算受体分子的氧化还原电位差 ΔE_p 和阴离子结合诱导的氧化电位变化 $\Delta E=E_{\text{complex}}-E_{\text{receptor}}$, 其中 E_{receptor} 为受体分子的氧化电位, E_{complex} 为受体分子与阴离子结合后的氧化电位.

四丁基醋酸铵、四丁基氟化铵、四丁基磷酸二氢铵为 Acros 产品; 四丁基高氯酸盐为四丁基氢氧化铵水溶液和高氯酸中和反应制得. 无水乙醇、四氢呋喃和乙腈

按常规方法处理后蒸馏纯化至无荧光杂质. 其它试剂和溶剂均为市售分析纯, 使用前未进一步纯化.

1.2 二茂铁甲酰肼的制备

将 1.5 g 二茂铁甲酰肼溶于 10 mL 无水四氢呋喃并置于冰水浴中, 1.5 mL 水合肼溶于 20 mL 无水乙醇中, 剧烈搅拌下缓慢滴加上述二茂铁甲酰肼四氢呋喃溶液, 氮气保护下室温反应 1 h 后, 旋转蒸发得固体, 待用.

1.3 *N*-二茂铁甲酰胺基-*N'*-(取代苯基)硫脲衍生物 (**3a**~**3e**)的合成^[40]

将 0.488 g (2 mmol)二茂铁甲酰肼溶于 20 mL 无水乙醇并过滤. 所得滤液加入等摩尔的取代芳基异硫氰酸酯, 氮气保护下, 室温搅拌约 1~2 h, 直至桔红色沉淀生成, 抽滤, 滤饼依次用石油醚和冷乙醇洗涤, 柱层析分离得纯品[乙酸乙酯:石油醚(*V*:*V*)=1:3], 产品经用 ¹H NMR, ¹³C NMR 和 HRMS 表征.

3a: ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 9.769 (s, 1H, NH), 9.643 (s, 1H, NH), 9.510 (s, 1H, NH), 7.292 (s, 2H, ArH), 6.880 (d, *J*=8.0 Hz, 2H, ArH), 4.870 (s, 2H, FcH), 4.408 (s, 2H, FcH), 4.285 (s, 4H, FcH), 3.736 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 181.313, 169.425, 156.581, 132.033, 127.219, 113.170, 73.816, 70.238, 69.521, 68.616, 55.159; HRMS calcd for [C₁₉H₂₀FeN₃O₂S⁺] 410.0626, found 410.0615.

3b: ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 9.782 (s, 1H, NH), 9.688 (s, 1H, NH), 9.548 (s, 1H, NH), 7.330 (s, 2H, ArH), 7.117 (d, *J*=7.0 Hz, 2H, ArH), 4.874 (s, 2H, FcH), 4.411 (s, 1H, FcH), 4.285 (s, 2H, FcH), 2.274 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 181.048, 169.420, 136.600, 133.936, 128.392, 125.493, 73.801, 70.257, 69.526, 68.617, 20.478; HRMS calcd for [C₁₉H₂₀FeN₃OS⁺] 394.0676, found 394.0667.

3c: ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 9.801 (s, 2H, NH), 9.621 (s, 1H, NH), 7.476 (s, 2H, ArH), 7.317 (d, *J*=7.5 Hz, 2H, ArH), 7.138 (t, *J*=7.5 Hz, 1H, ArH), 4.881 (s, 2H, FcH), 4.416 (s, 2H, FcH), 4.291 (s, 4H, FcH); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 180.943, 169.489, 139.164, 127.903, 125.446, 124.767, 73.744, 70.248, 69.505, 68.591; HRMS calcd for [C₁₈H₁₈FeN₃OS⁺] 380.0520, found 380.0535.

3d: ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 9.945 (s, 1H, NH), 9.811 (s, 1H, NH), 9.731 (s, 1H, NH), 7.772 (s, 1H, ArH), 7.553 (d, *J*=7.0 Hz, 1H, ArH), 7.322 (t, *J*=8.0 Hz, 1H, ArH), 7.277 (t, *J*=8.0 Hz, 1H, ArH), 4.881 (s, 2H, FcH), 4.424 (s, 2H, FcH), 4.291 (s, 4H, FcH); ¹³C NMR

(DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 180.642, 169.375, 140.740, 129.579, 127.413, 127.141, 123.945, 120.095, 73.498, 70.162, 69.368, 68.462; HRMS calcd for [C₁₈H₁₇BrFeN₃OS⁺] 457.9613, found 457.9625.

3e: ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 10.019 (s, 1H, NH), 9.857 (s, 2H, NH), 7.877 (s, 2H, ArH), 7.552 (s, 1H, ArH), 7.483 (s, 1H, ArH), 4.889 (s, 2H, FcH), 4.433 (s, 2H, FcH), 4.295 (s, 4H, FcH); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 181.004, 169.838, 140.142, 129.030, 127.338, 125.158, 122.994, 121.511, 121.130, 73.630, 70.408, 69.578, 68.674; HRMS calcd for [C₁₉H₁₇F₃FeN₃OS⁺] 448.0394, found 448.0401.

2 结果与讨论

受体分子 **3a** 的循环伏安曲线与二茂铁的类似, 但前者的半波电位 [$E_{1/2}=(E_{pa}+E_{pc})/2=0.3$ V]较二茂铁的 [$E_{1/2}(\text{Fc}^+/\text{Fc})=0.08$ V]更正, 这是由于 **3a** 分子中二茂铁环上连有拉电子的酰胺基团所致; 计算得到的 $\Delta E_p=E_{pa}-E_{pc}$ 值约为 75 mV, 与可逆电对的标准值 60 mV 相近, 可以认为 **3a** 的氧化还原过程为准可逆过程. **3b**~**3e** 具有类似的呈现单电子氧化还原特征的循环伏安曲线^[35], 半波电位约为 0.31 V(表 1), 即取代基对其二茂铁基的氧化还原性质几无影响, 意味着 *N'*-苯环上的取代基效应难以有效地传递至二茂铁基. 因此, 分子中的酰肼 N—N 单键与 **2** 的类似^[21,22], 亦呈高度扭曲构型^[41]. 图 2 所示系 **3a**~**3c** 的苯环和二茂铁基的芳香 ¹H NMR 化学位移与对位取代基的关系, 发现 *N'*-苯环上的取代基影响苯环芳香质子化学位移, 但对二茂铁基上的芳香质子的化学位移几无影响; 同时, 我们也注意到 **3d** 和 **3e** 分子中二茂铁芳香质子的化学位移与 **3a**~**3c** 对应质子的基本相同. 我们参考受体分子 **2** 的酰胺基和硫脲氨基质子化学位移值^[21,22], 指认了 **3** 的—NH 质子化学位移, 并分别与取代基 Hammett 常数关联, 获得了图 3 所示的线性关系. 我们注意到, 虽然硫脲—NH 质子的化学位移显示出灵敏的取代基相关性(曲线 1 和 2), 酰胺—NH 质子的化学位移则几乎不受取代基影响(曲线 3). 无疑, 图 2 和 3 所给出的核磁共振数据表明 **3a**~**3e** 分子

表 1 受体分子 **3a**~**3e** 的电化学参数

Table 1	Electrochemical parameters of 3a ~ 3e in acetonitrile				
X	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃	H	<i>m</i> -Br	<i>m</i> -CF ₃
$\Delta E_p=E_{pa}-E_{pc}$ (mV) ^a	73	77	80	79	73
$E_{1/2}=1/2(E_{pa}+E_{pc})$ (V)	0.31	0.31	0.32	0.32	0.32

^a E_{pa} and E_{pc} are CV oxidation and reduction peak potentials, respectively. Supporting electrolyte is 0.1 mol·L⁻¹ *n*-Bu₄N⁺ClO₄⁻.

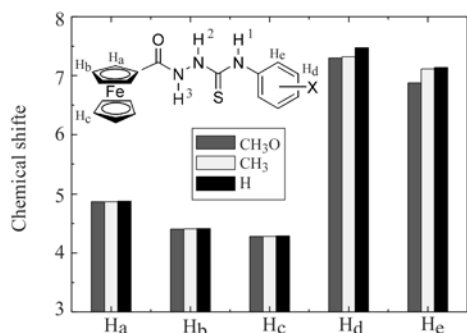


图2 对位取代基对 ArH 和 FcH 化学位移的影响

Figure 2 Chemical shifts of the aromatic and ferrocenyl protons as a function of *para*-substituent at *N'*-phenyl ring in **3a**~**3c**

Note that the respective chemical shifts of ferrocene protons H_a, H_b and H_c in **3d** and **3e** are practically the same as those in **3a**~**3c**

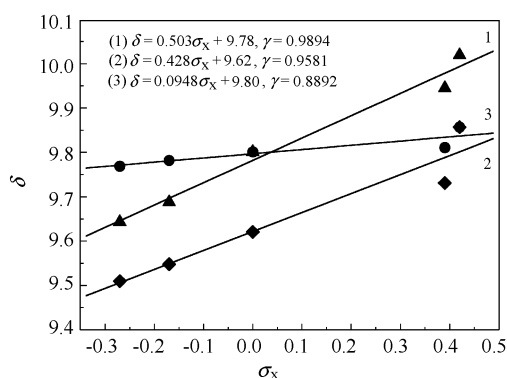


图3 **3a**~**3e** 分子中—NH 质子核磁位移与取代基 Hammett 常数的线性关系

Figure 3 Linear correlation of the chemical shifts of —NH protons in **3a**~**3e** against Hammett constant of the substituent at *N'*-phenyl ring

Curves 1, 2, and 3 represent respective correlation for thioureido —NH protons 1 and 2, and amido —NH proton 3. For numbering of —NH protons in **3a**~**3e** see Figure 2. Note that with traditional *N*-phenylthioureas **1**, the corresponding linear correlations for the thioureido —NH protons are $\delta = 0.693\sigma_X + 9.75$, and $\delta = 0.546\sigma_X + 9.77$, respectively^[22]. The substituent dependences of the thioureido —NH acidity in **1** and **3** are similar

中 *N'*-苯环上取代基的电子效应不能有效地传递至二茂铁基, 并且 N—N 单键是妨碍电子效应传递的节点, 与电化学实验结果一致. 由此应可预计阴离子与 **3** 的硫脲基团结合时不致引起二茂铁基氧化还原性质的变化.

实验上, 我们观察到乙腈中 **3** 的循环伏安(CV)曲线因阴离子的引入发生变化. 图 4 表明 **3a** 的 CV 曲线因 CH₃CO₂⁻ 的加入在较负电位处出现新的氧化峰, 伴随着电流增强; 加入等摩尔量 CH₃CO₂⁻ 时该氧化峰的电位负移约 190 mV, 继续加入 CH₃CO₂⁻ 导致 **3a** 的氧化还原逐渐呈现不可逆特性, CV 曲线中还原峰也趋于平缓, 实验现象与 EC 机理基本特征相符^[42-44]. 需要指出的是, 加入 CH₃CO₂⁻ 后 **3a** 的 CV 曲线在较正电位处亦出现一个新的氧化峰, 有关机理尚待探讨, **3a** 的乙腈溶液中加

入 F⁻ 引起其 CV 曲线的类似变化, 循环伏安曲线呈现明显的双波特征; 但 H₂PO₄⁻ 诱导的受体分子氧化峰电位变化仅约 10 mV, CV 曲线呈现单波特征性, 可能是其与受体分子结合较弱之故. **3b**~**3e** 与阴离子结合时的 CV 曲线变化特征与 **3a** 的类似. 我们进一步比较了乙腈中 **3a**~**3e** 与阴离子结合物的电化学性质, 选择 1 当量阴离子存在时受体分子的氧化电位负移作为比较参数, 因此时体系的氧化还原过程尚处于可逆状态.

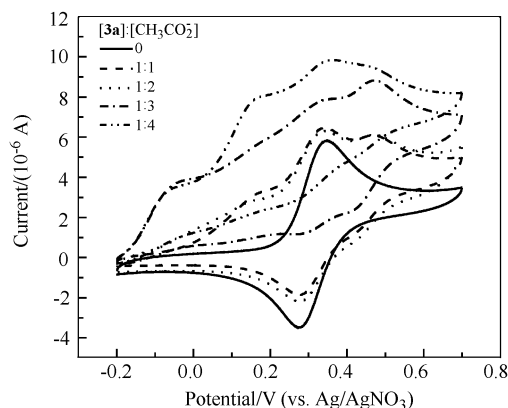


图4 乙腈中 CH₃CO₂⁻ 存在时 **3a** 的循环伏安曲线

Figure 4 CVs of **3a** in the presence of CH₃CO₂⁻ in acetonitrile [*n*-Bu₄NClO₄] = 0.1 mol·L⁻¹, [3a] = 5.0 × 10⁻⁴ mol·L⁻¹

由表 2 给出的阴离子结合后的受体分子氧化峰电位变化 $\Delta E = E_{\text{receptor}} - E_{\text{complex}}$ 可知, 取代基不同的 **3a**~**3e** 对同种阴离子的电化学响应差异甚微, 随取代基拉电子能力提高, 阴离子结合导致的氧化电位负移值 ΔE 略有增大. 可见, 阴离子与受体分子中的硫脲基团结合后导致后者分子构型发生变化, 使阴离子结合信息得以传递至电化学活性中心二茂铁.

表 2 等当量阴离子诱导的 **3a**~**3e** 氧化电位变化值

Table 2 Electrochemical response of **3a**~**3e** in the presence of 1 equiv. anion in acetonitrile

X	$\Delta E = E_{\text{receptor}} - E_{\text{complex}} \text{ (mV)}^a$				
	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -CH ₃	H	<i>m</i> -Br	<i>m</i> -CF ₃
CH ₃ CO ₂ ⁻	190	190	230	210	190
F ⁻	220	220	240	250	250
H ₂ PO ₄ ⁻	10	8	15	12	20

^a ΔE is the difference of the oxidation potentials of free receptor (E_{receptor}) and 1 : 1 receptor-anion.

核磁共振实验给出了进一步的结构信息. 图 5 为 DMSO-*d*₆ 中受体 **3c** 的 ¹H NMR 谱随 CH₃CO₂⁻ 阴离子浓度的变化轨迹. 注意到, CH₃CO₂⁻ 浓度升高时低场处 —NH 质子峰削弱的同时, 分别向低场和高场移动, 并且后者的峰面积逐渐增大, 说明自由的和结合阴离子的受体分子并存; 阴离子浓度达 1 当量时(曲线 *f*), 自由受

体分子的一NH峰(δ 9.80和9.62)完全消失,并分别在 δ 10.27和7.90处出现新的一NH质子峰,为 $3c$ - CH_3CO_2^- 氢键配合物形成提供了直接证据.有意义的是,引入 CH_3CO_2^- 后不仅 $3c$ 之 N' -苯环芳香质子的化学位移分别向高场和低场移动 -0.2 和 $+0.3$;二茂铁环FcH质子的化学位移亦受到影响,与羰基相邻的FcHa核磁峰向高场移动 0.27 ,FcHb和FcHc的变化较小,分别约为 0.09 和 -0.04 ;说明阴离子与受体分子结合后,不仅影响与结合位点邻近的苯环的电子云分布,对相距较远的二茂铁环电子云分布亦产生影响,即阴离子与硫脲基团的氢键结合改变了受体分子酰肼N—N单键的构型,电子效应始得以传递至二茂铁环.

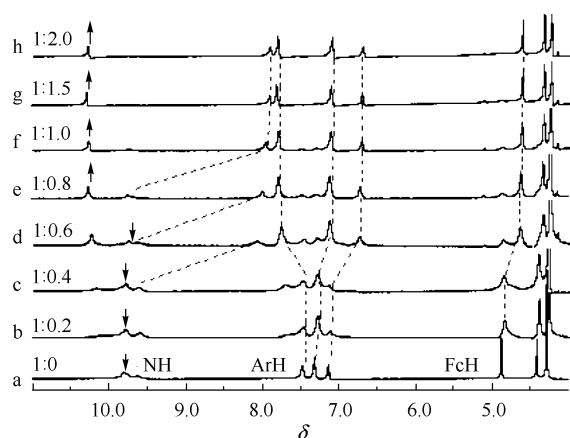


图5 受体 $3c$ ($8.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)部分 ^1H NMR波谱随 CH_3CO_2^- 引入的变化轨迹

Figure 5 Portions of the ^1H NMR spectra of receptor $3c$ ($8.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in $\text{DMSO}-d_6$ in the presence of increasing CH_3CO_2^- concentration from curve a to h

图6为乙腈中 $3a$ 的吸收光谱和 311 nm 处吸光度随 CH_3CO_2^- 浓度的变化轨迹和非线性拟合曲线. $3a$ 的最大吸收峰位于 263 nm (摩尔吸光系数 $\epsilon_{263 \text{ nm}} 1.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),系苯基硫脲吸收峰; 325 和 450 nm 处的弱吸收带为二茂铁的吸收,其中 450 nm 处吸收系数由于二茂铁的d-d跃迁^[45].加入 CH_3CO_2^- 后 $3a$ 分子 263 nm 处吸收逐渐增强,同时在 311 nm 处出现新的吸收峰,其吸光度随 CH_3CO_2^- 浓度的提高而增强;并且在 248 nm 处观察到清晰的等吸收点,表明二者形成了具有确定组成的阴离子结合物.等摩尔系列法结果表明, $3c$ 与 CH_3CO_2^- 的结合比为 $1:1$ (图7).还考察了球型 F^- 和四面体型 H_2PO_4^- 对受体分子吸收光谱的影响,发现引起的光谱变化与 CH_3CO_2^- 的类似,均在约 315 nm 处出现新的吸收峰.按 $1:1$ 结合计量比非线性拟合 315 nm 处吸光度与阴离子浓度的关系曲线^[46],得到的阴离子结合常数列于表3.发现与 F^- 和 CH_3CO_2^- 的结合常数在

$10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ 数量级,而 H_2PO_4^- 的结合常数较低.其它受体与阴离子作用时的吸收光谱变化与 $3a$ 的类似,仅在吸收峰位置上略有不同(表3),阴离子结合诱导的吸收光谱红移值为 $(5816 \pm 117) \text{ cm}^{-1}$,显著高于 1 的吸收光谱红移,但几乎与受体 3 分子中的取代基无关.受体分子 3 中取代基拉电子能力增强时,其阴离子结合常数增大,后者与取代基的Hammett常数存在一定的线性关系(图8).

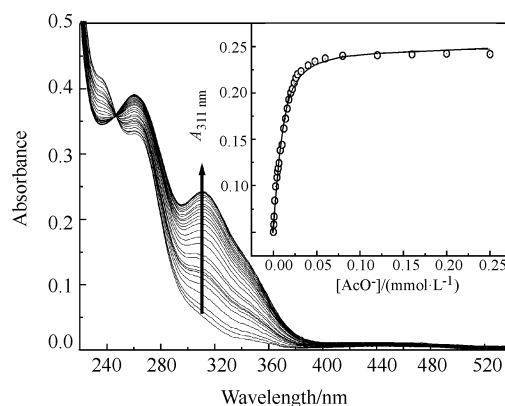


图6 乙腈中 CH_3CO_2^- 存在时受体 $3a$ 的吸收光谱

Figure 6 Absorption spectra of $3a$ in acetonitrile in the presence of increasing amount of CH_3CO_2^- . $[3a] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Inset is the plot of the absorbance at 311 nm versus anion concentration. Cycles in the inset are experimental data points and the line through them is a nonlinearly fitted curve^[21,22,46]

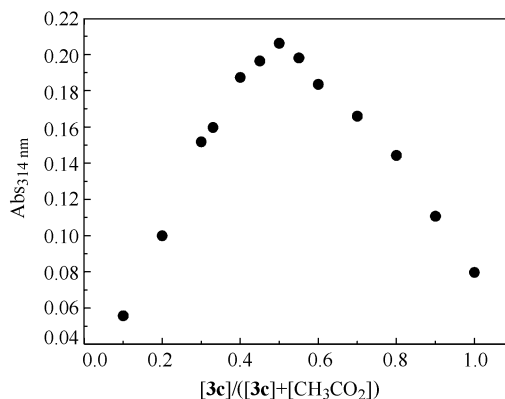


图7 乙腈中 $3c/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 作用的Job曲线

Figure 7 Job plots of the absorbance at 314 nm versus molar fraction of anion for the binding of CH_3CO_2^- to $3c$ in acetonitrile. $[3c] + [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = 4.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

我们注意到受体分子 3 的硫脲—NH质子的酸性低于传统的二苯基硫脲受体 1 的(图3), 3 与阴离子的氢键作用应弱于 1 ,但实际上我们观察到 3 的阴离子结合常数远高于 1 ,后者一般在 $10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ 数量级^[21,22].显然,

表 3 3a~3e 的吸收光谱参数和阴离子结合常数
Table 3 Absorption parameters and anion-binding constants of 3a~3e

X	Receptor		Anion-receptor complex			
	λ_{\max}/nm	$\varepsilon/(\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{L})$	λ_{\max}/nm	$K_a/(10^6 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L})$		
				AcO^-	F^-	H_2PO_4^-
<i>p</i> -OCH ₃	263/450	$1.5 \times 10^4/240$	311	0.22 ± 0.04	0.5 ± 0.1	0.017 ± 0.003
<i>p</i> -CH ₃	265/450	$1.6 \times 10^4/260$	312	0.7 ± 0.08	1.0 ± 0.2	0.05 ± 0.008
H	265/450	$1.4 \times 10^4/300$	315	2.8 ± 0.3	7.9 ± 1.1	0.08 ± 0.01
<i>m</i> -Br	268/450	$1.6 \times 10^4/295$	317	3.9 ± 1.1	9.4 ± 3.1	0.1 ± 0.02
<i>m</i> -CF ₃	268/450	$1.6 \times 10^4/295$	317	6.8 ± 2.6	11.2 ± 4.1	0.25 ± 0.03

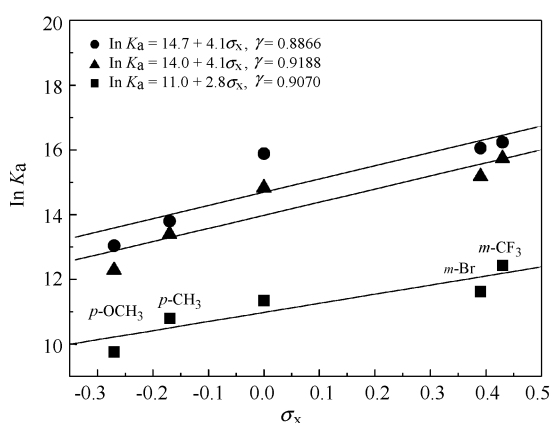


图 8 3a~3e 的阴离子结合常数与受体分子中 *N'*-苯环取代基 Hammett 常数的线性关系

Figure 8 Linear relationship between anion binding constant K_a of 3a~3e and the Hammett constant σ_x of the substituent in 3. K_a was obtained by a nonlinear fitting against anion concentration of the absorbance of the new absorption band at ca. 315 nm of 3a~3e in the presence of anion

阴离子结合诱导 3 的 N—N 单键构型变化的同时促进了阴离子的结合, 意味着 3 系变构型(allosteric)阴离子受体^[21,22]. 我们还发现, 虽然受体 3 分子中硫脲—NH 质子酸性对取代基电子特性的依赖性与 1 相近(图 3), 3 与 CH_3CO_2^- 之结合常数与取代基 Hammett 常数的线性斜率(图 8)显著高于 1(斜率为 2.52^[22]), 即受体 3 与阴离子结合常数的取代基效应被放大^[22], 这一结果对于设计新型 *N*-芳酰胺基-*N'*-芳基硫脲类阴离子识别受体具有重要的启发意义.

3 结论

设计合成了 *N*-(二茂铁甲酰胺基)-*N'*-(取代苯基)硫脲类阴离子受体分子(3a~3e), 应用电化学循环伏安、紫外吸收光谱和核磁共振波谱方法考察了该类受体与阴离子的结合特性. 电化学和 NMR 实验结果表明, 受体 3 分子中的酰肼 N—N 单键呈扭曲构型, 阻断了 *N'*-苯环取

代基效应有效地传递至二茂铁基, 但阴离子结合依然导致二茂铁氧化还原性质的显著变化, 并且二茂铁基上芳香质子的 NMR 化学位移亦因阴离子结合而变化, 意味着阴离子结合诱导了受体分子 3 之 N—N 键构型的变化, 使得 *N'*-苯环取代基效应得以传递至二茂铁基. 虽然 3 的硫脲—NH 质子酸性较 1 低, 并且二者对取代基的依赖性相近, 阴离子结合诱导 3 的吸收光谱红移(5820 cm^{-1})显著高于 1, 并且前者与阴离子结合常数及其对取代基的依赖性远高于 1. 我们认为, 阴离子结合诱导受体 3 分子中酰肼 N—N 单键构型变化的同时增强 3 与阴离子的结合能力和取代基对阴离子结合能力的调控能力, 体现了“—NH—”连接臂的优越特性.

References

- Schmidtchen, F. P.; Berger, M. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609.
- Beer, P. D. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 71.
- Davis, A. P.; Warehem, R. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2978.
- Snowden, T. S.; Anslyn, E. V. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1999**, *3*, 740.
- Gale, P. A. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *199*, 181.
- Gale, P. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *213*, 79.
- Beer, P. D.; Gale, P. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 487.
- Sessler, J. L.; Davis, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 989.
- Martínez-Máñez, R.; Sancenón, F. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419.
- Bondy, R. C.; Loeb, S. J. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 77.
- Best, M. D.; Tobey, S. L.; Anslyn, E. V. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 3.
- Sessler, J. L.; Camiolo, S.; Gale, P. A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 17.
- Gale, P. A. *Chem. Commun.* **2005**, 3761.
- Wilox, C. S.; Kim, E.; Romano, D.; Kuo, L. H.; Burt, A. L.; Curran, D. P. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 621.
- Bühlmann, P.; Nishizawa, S.; Xiao, K. P.; Umezawa, Y. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 1647.
- Hayashita, T.; Onodera, T.; Kato, R.; Nishizawa, S.;

- Teramae, N. *Chem. Commun.* **2000**, 755.
- 17 Lee, D. H.; Lee, K. H.; Hong, J.-I. *Org. Lett.* **2001**, 3, 5.
- 18 Kato, R.; Nishizawa, S.; Hayashita, T.; Teramae, N. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5053.
- 19 Jiménez, D.; Martínez-Máñez, R.; Sancenón, F. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 2823.
- 20 Wu, F.-Y.; Wen, Z.-C.; Jiang, Y.-B. *Prog. Chem.* **2004**, 16, 776.
- 21 Nie, L.; Li, Z.; Han, J.; Zhang, X.; Yang, R.; Liu, W.-X.; Wu, F.-Y.; Xie, J.-W.; Zhao, Y.-F.; Jiang, Y.-B. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 6449.
- 22 Wu, F.-Y.; Li, Z.; Guo, L.; Wang, X.; Lin, M.-H.; Zhao, Y.-F.; Jiang, Y.-B. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 624.
- 23 Beer, P. D. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 71.
- 24 Beer, P. D.; Gale, P. A.; Chen, G. Z. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 186, 3.
- 25 Beer, P. D.; Gale, P. A.; Chen, G. Z. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1897.
- 26 Beer, P. D.; Hayes, E. J. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 240, 167.
- 27 Astruc, D.; Daniel, M.-C.; Ruiz, J. *Chem. Commun.* **2004**, 2637.
- 28 Bernhardt, P. V.; Creevey, N. L. *Dalton Trans.* **2004**, 914.
- 29 Bu, J.; Lienthal, N. D.; Woods, J. E.; Nohrden, C. E.; Hoang, K. T.; Trong, D.; Smith, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6423.
- 30 Heinze, K.; Schenker, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 66.
- 31 Beer, P. D.; Drew, M. G. B.; Smith, D. K. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 543, 259.
- 32 Beer, P. D.; Davis, J. J.; Drillsma-Milgrom, D. A.; Szemes, F. *Chem. Commun.* **2002**, 1716.
- 33 Alonso, B.; Casado, C. M.; Cuadrado, I.; Moran, M.; Kaifer, A. E. *Chem. Commun.* **2002**, 1778.
- 34 Pratt, M. D.; Beer, P. D. *Polyhedron* **2003**, 22, 649.
- 35 Otón, F.; Tárraga, A.; Velasco, M. D.; Molina, P. *Dalton Trans.* **2005**, 1159.
- 36 Evans, A. J.; Matthews, S. E.; Cowley, A. R.; Beer, P. D. *Dalton Trans.* **2003**, 4644.
- 37 Otón, F.; Tárraga, A.; Velasco, M. D.; Espinosa, A.; Molina, P. *Chem. Commun.* **2004**, 1658.
- 38 Laurent, P.; Miyaji, N.; Collinson, S. R.; Prokeš, I.; Moody, C. J.; Tucker, J. H. R.; Slawin, A. M. Z. *Org. Lett.* **2002**, 4, 4037.
- 39 Reynes, O.; Maillard, F.; Moutet, J. C.; Royal, G.; Saint-Aman, E.; Stanciu, G.; Dutasta, J. P.; Gosse, I.; Mulatier, J. C. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637, 356.
- 40 Karakus, S.; Rollas, S. *IL. Farmaco.* **2002**, 57, 577.
- 41 Nelsen, S. F.; Pladziewicz, J. R. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 247.
- 42 Beer, P. D.; Graydon, A. R.; Johnson, A. O. M.; Smith, D. K. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2112.
- 43 Carr, J. D.; Lambert, L.; Hibbs, D. E.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A.; Tucker, J. H. R. *Chem. Commun.* **1997**, 1649.
- 44 Diane, L.; Smith, D. K. *Polyhedron* **2003**, 22, 763.
- 45 Calabrese, J. C.; Cheng, L. T.; Green, J. C.; Marder, S. R.; Wilson, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7227.
- 46 Lee, K. H.; Lee, H.-Y.; Lee, D. H.; Hong, J.-I. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5447.

(A0601116 LU, Y. J.)