

含水介质中 N-苯甲酰胺基-N-苯基硫脲衍生物识别阴离子研究

聂丽^{*, a, b} 张焯^b 吴芳英^{b, c} 江云宝^{*, b}

(^a 皖西学院化学系 六安 237012)

(^b 厦门大学化学系 现代分析科学教育部重点实验室 厦门 361005)

(^c 南昌大学化学系 南昌 330047)

摘要 设计合成了三种 N-取代苯甲酰胺基-N-苯基硫脲,应用吸收光谱考察了 CH₃CN 以及 1%~10% H₂O-CH₃CN 溶液中其与 CH₃CO₂⁻, H₂PO₄⁻, HSO₄⁻, ClO₄⁻, Cl⁻ 和 Br⁻ 等阴离子的相互作用. 结果表明,该类主体分子与阴离子形成氢键配合物,溶液由无色转变为黄色. 通过改变苯甲酰基上的取代基可有效调控识别结合作用的选择性,在含水介质中苯甲酰基上对乙氧基取代的主体分子可高选择性识别 CH₃CO₂⁻. 探讨了主客体之间的作用机理,并用于水相中无机醋酸盐的直接显色测定.

关键词 硫脲类受体,阴离子识别,含水介质,氢键作用

Anion Recognition by N-Benzamido-N-phenylthioureas in Aqueous-Organic Binary Solvents

NIE, Li^{a, b} ZHANG, Xuan^b WU, Fang-Ying^{b, c} JIANG, Yun-Bao^{*, b}

(^a Department of Chemistry, West-Anhui University, Liu an 237012)

(^b Department of Chemistry and the Ministry of Education Key Laboratory of Analytical Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005)

(^c Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330047)

Abstract Three N-benzamido-N-phenylthiourea receptors were designed and synthesized and their interactions with anions such as CH₃CO₂⁻, H₂PO₄⁻, HSO₄⁻, ClO₄⁻, Cl⁻ and Br⁻ in acetonitrile and acetonitrile-water binary solvents were investigated by using absorption spectroscopy. The results showed that hydrogen bonding complexes were formed between receptors and anions, which turned the solution to yellow from colorless. It was found that the selectivity of receptors to anion could be efficiently tuned by increasing solvent polarity or by substitution at the N-benzoyl moiety. The recognition mechanism and binding mode were discussed and the anion recognition was successfully applied to inorganic CH₃CO₂NH₄ in 10% H₂O-CH₃CN. These findings are expected to be of significance for designing and developing novel color-based anion sensors operated in aqueous solution.

Key words N-benzamidothiourea, anion recognition, water-acetonitrile binary solvent, hydrogen bonding

主客体分子间的相互作用与相互识别,特别是具有光学信息响应功能的主客体之间的相互作用,是目前超分子化学研究领域的前沿课题之一^[1,2]. 阴离子在生命科学、环境科学和医学等领域的重要性而使设计合成阴离子人工模拟受体备受关注^[3~5]. 在分子识别研究中,基于氢键的方向性与饱和性,引入可与目标客体分子形成互补氢键的识别基团是

受体分子设计的重要途径之一. 在诸多阴离子受体中,(硫)脲衍生物是应用最为普遍的一类中性受体分子^[6~9]. 目前主客体间通过氢键作用相互识别一般在有机溶剂中进行,水相中的研究相对较少,主要原因是水分子削弱主客体之间的氢键相互作用.

最近 Teramae 等^[8]报道了对硝基苯基硫脲在 1% H₂O-

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

Received June 9, 2003; revised and accepted October 9, 2003.

国家自然科学基金(Nos. 29975023, 20175020),福建省自然科学基金(No. D0220001),德国大众基金(No. I/77072)和教育部优秀青年教师奖励计划(2001)资助项目.

99 % CH₃CN (V/V) 中对 CH₃CO₂⁻ 具有较高的选择性和灵敏度. 本实验室前期工作^[10] 发现对二甲氨基苯甲酰氨基硫脲衍生物对 CH₃CO₂⁻ 等阴离子的结合能力较强, 其中对 CH₃CO₂⁻ 选择性较高, 可通过其双重荧光的变化指示阴离子识别. 本文设计合成了三种 *N*-苯甲酰胺基-*N*-苯基硫脲衍生物(图 1), 期望通过向硫脲分子中引入强烈拉电子的硝基发展阴离子显色体系, 用于含水介质中阴离子的氢键识别. 研究表明, 该类主体分子在无水乙腈中对 CH₃CO₂⁻, H₂PO₄⁻ 和 HSO₄⁻ 等具有灵敏响应, 结合阴离子后溶液呈黄色; 同时还分别考察了在 1 % H₂O-99 % CH₃CN, 5 % H₂O-95 % CH₃CN 和 10 % ~ 90 % CH₃CN (V/V) 溶液中主体分子与阴离子的作用, 发现介质中含水量的提高以及苯甲酰基上取代基拉电子能力的改变均可有效地调控体系的选择性和灵敏度, 可直接用于含水介质中无机盐 CH₃CO₂⁻ 的显色测定. 本文结果将有助于设计和发展水相中阴离子识别的新型显色体系.

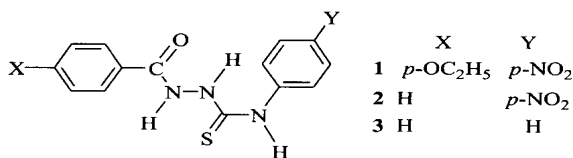


图 1 主体分子结构式

Figure 1 Molecular structures of the synthesized receptors 1, 2 and 3

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

吸收光谱在 Varian Cary-300 紫外 - 可见吸收光谱仪上测绘. 合成产物应用 Varian Unity⁺ 500 MHz 核磁共振波谱仪表征.

所用试剂均为分析纯. 乙腈使用前重蒸馏, 并经光谱检验无杂质. 所用蒸馏水为去离子水. 阴离子为其四丁基铵盐, 由相应的酸与四丁基氢氧化铵溶液反应制备. 光谱测绘中主体分子浓度恒定为 2×10^{-5} mol L⁻¹.

1.2 合成与表征^[11,12]

苯甲酸与无水乙醇在浓硫酸存在下回流得到苯甲酸乙酯, 再与 50 % 水合肼加热回流得到白色针状苯甲酰肼晶体. 取适量苯甲酰肼与异硫氰酸苯酯或 4-硝基异硫氰酸苯酯于 25 mL 圆底烧瓶中, 加入 10 mL 乙醇微热使其溶解后, 用薄层层析跟踪反应进程, 室温反应约 1 h, 得到相应的 *N*-苯甲酰胺基-*N*-苯基硫脲. 产物经乙醇重结晶纯化, 用 ¹H NMR (DMSO-*d*₆, TMS) 表征. **1**, ¹H NMR : 10.474 (s, 1H), 10.104 (s, 2H), 8.217 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.920 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.035 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 4.086 ~ 4.127 (m, 2H), 1.348 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H); **2**, ¹H NMR : 10.655 (s, 1H), 10.172 (s, 2H), 8.217 (2H, d, *J* = 9.0 Hz), 7.969 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.912 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 7.606 (t, *J* =

7.5 Hz, 1H), 7.526 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H); **3**, ¹H NMR : 10.542 (s, 1H), 9.816 (s, 1H), 9.715 (s, 1H), 7.958 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.584 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.502 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.435 (s, 2H), 7.327 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.156 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H).

2 结果与讨论

2.1 无水乙腈中阴离子识别

图 2a 为无水乙腈中 CH₃CO₂⁻ 离子存在时主体分子 **1** 的吸收光谱变化. 可见随 CH₃CO₂⁻ 浓度提高, 主体分子在 260 nm 处吸光度逐渐降低, 331 nm 处吸光度略微增大并且谱峰蓝移. 与此同时, 在 401 nm 处出现新的吸收峰, 且强度逐渐增强, 溶液由无色变成黄色, 于 247 nm 和 295 nm 处观察到两个等吸收点, 表明主体分子与阴离子之间形成了 1:1 型配合物. 其它阴离子如 H₂PO₄⁻ 和 HSO₄⁻ 亦可引起吸收光谱的类似变化, 但 ClO₄⁻, Cl⁻ 和 Br⁻ 等的引入则未见光谱的明显变化. 将 401 nm 处吸光度与阴离子浓度关联, 经非线性拟合^[13] 得到主体分子与 CH₃CO₂⁻ 和 H₂PO₄⁻ 的结合常数均高于 10⁶ mol⁻¹ L (表 1), 与 HSO₄⁻ 的结合常数为 1.69 × 10³ mol⁻¹ L. 主体分子 **2** 和 **3** 与阴离子的作用与 **1** 类似, 但 **3** 与阴离子结合后溶液不显色. 可见该类主体分子对阴离子的结合能力较强, 为其应用于含水介质中阴离子的识别提供了可能.

表 1 主体分子 **1** 与 CH₃CO₂⁻ 和 H₂PO₄⁻ 的氢键配合物的稳定常数

Table 1 Association constants between **1** and CH₃CO₂⁻ or H₂PO₄⁻ in CH₃CN or 1 % ~ 10 % H₂O-CH₃CN

溶剂	$K_{\text{ass}}(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) / (\text{mol}^{-1} \text{L})$	$K_{\text{ass}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) / (\text{mol}^{-1} \text{L})$
CH ₃ CN	> 10 ⁶	8.45 × 10 ⁶
1 % H ₂ O-99 % CH ₃ CN	> 10 ⁶	3.07 × 10 ⁵
5 % H ₂ O-95 % CH ₃ CN	2.41 × 10 ⁶	5.65 × 10 ³
10 % H ₂ O-90 % CH ₃ CN	1.74 × 10 ⁵	—

2.2 乙腈 - 水混合溶剂中阴离子识别

由表 1 可见, 主体分子 **1** 在无水乙腈中对阴离子的选择性不甚理想(图 3a), 显然系由其较强的结合能力拉平所致. 我们设想通过向乙腈中引入水以提高介质的极性的方法可能有利于分辨碱性不同的阴离子. 因此分别考察了含 1 %, 5 % 和 10 % (V/V) 水的乙腈混合溶剂中主体分子与阴离子的作用, 结果分别示于图 3b ~ 3d. 由图 3 可见, 随乙腈中水含量增加, **1** 对阴离子的结合能力明显减弱, 表明二者之间的氢键作用本质, 显然由于质子性溶剂水与阴离子竞争氢键结合位点而削弱了主客体间的氢键作用. 但 **1** 对 CH₃CO₂⁻ 的选择性却大为提高(表 1), 在 10 % 水-90 % 乙腈中 **1** 仅对 CH₃CO₂⁻ 响应, 吸收光谱的变化如图 2b 所示, 与在无水乙腈

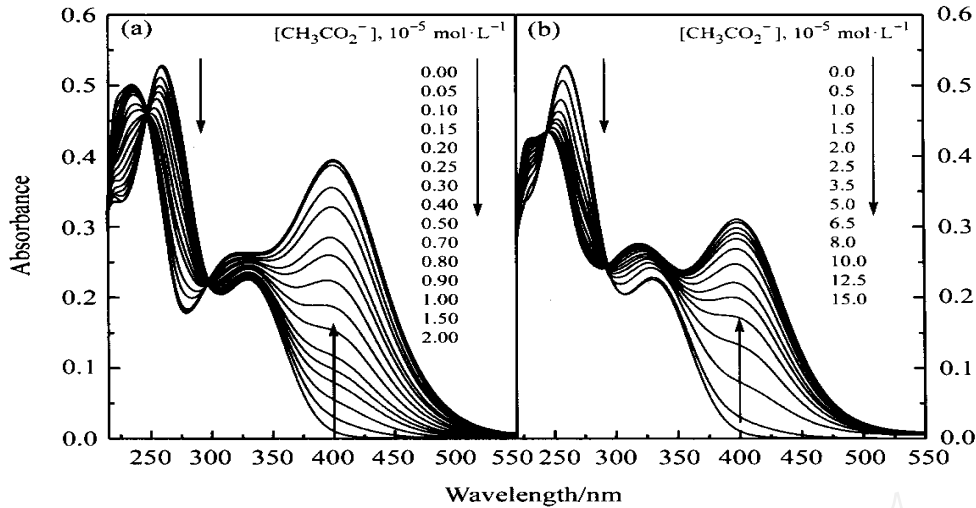


图2 CH_3CO_2^- 存在时 **1** 在 (a) 乙腈和 (b) 10% H_2O -90% CH_3CN 中的吸收光谱
 $[\text{1}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Figure 2 Absorption spectra of **1** in the presence of CH_3CO_2^- in (a) CH_3CN and (b) 10% H_2O -90% CH_3CN

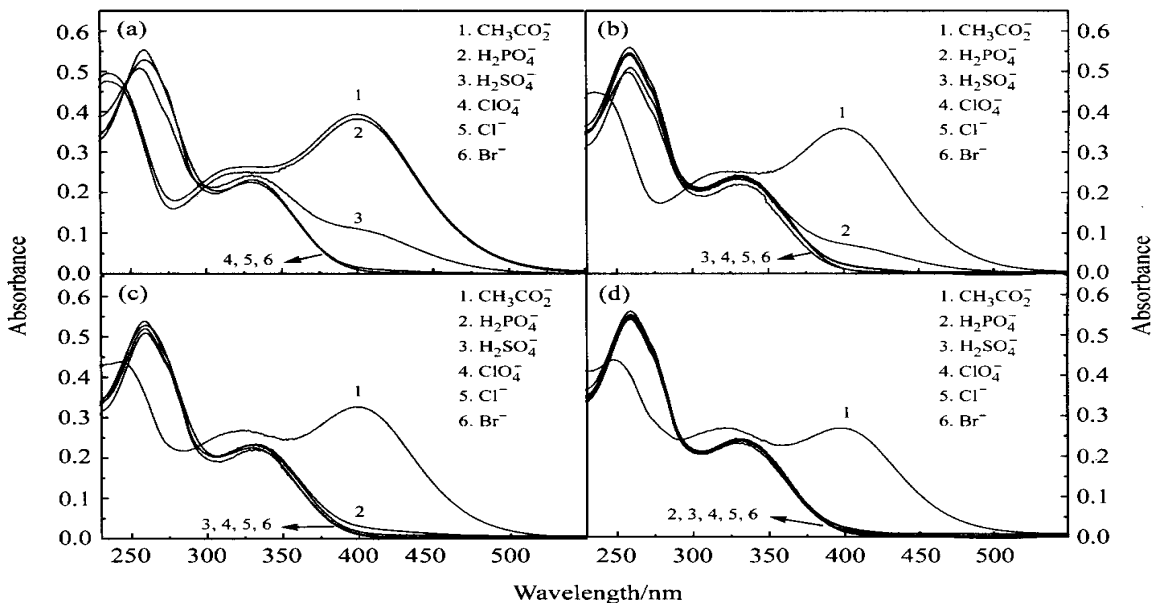


图3 阴离子存在时主体分子 **1** 的吸收光谱

Figure 3 Absorption spectra of **1** in the presence of various anions

(a) CH_3CN , (b) 1% H_2O -99% CH_3CN , (c) 5% H_2O -95% CH_3CN and (d) 10% H_2O -90% CH_3CN ; $[\text{1}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{anion}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

中的光谱变化类似(图 2a),此时溶液依然变黄,因此可直接基于颜色变化将 CH_3CO_2^- 与其它阴离子区分。2 对阴离子的响应与 **1** 类似,但对 CH_3CO_2^- 与 H_2PO_4^- 的分辨能力较差。3 在无水乙腈中与阴离子结合与 **2** 类似,但溶液不显色并且结合相对较弱;在 10% H_2O -90% CH_3CN (V/V) 溶液中对上述阴离子均无响应。

2.3 识别机理与结合模式探讨

主体分子 **3** 在含水介质中与阴离子作用较弱,是因为该分子中硫脲 NH 质子的酸性较含硝基衍生物弱之故。**2** 在 10% H_2O -90% CH_3CN (V/V) 溶液中对 CH_3CO_2^- 和 H_2PO_4^- 均

有较强响应,两者不能分辨,系由其硫脲 NH 质子酸性较强所致;通过进一步提高溶剂中水的含量的尝试亦不甚理想,因为主客体间的作用被严重削弱。显然 **1** 对阴离子的高选择性识别系源于苯甲酰基上乙氧基对硫脲 NH 质子酸性的调控,因此通过苯甲酰基上取代基的改变兼之溶剂极性的提高有利于改善该类受体分子对阴离子的识别选择性。

主体分子 **3** 在 331 nm 处无吸收,可见 **1** 与 **2** 中 331 nm 的吸收带源于其分子中对硝基苯胺基团的基态电荷转移吸收峰^[8]。由于胍基“—NH—NH—”相邻氮原子上孤对电子的排斥作用,其结构以 Z-型为主,如图 4(a) 所示,该结构亦为

AMI 计算结果证实. 这种构型不利于主体分子与阴离子之间的双重氢键结合, 因此与 CH_3CO_2^- 作用时, 主体分子结构可能发生翻转, 形成如图 4(b) 所示的 *E*-型配合物^[10], 促使整个分子趋于平面化, 分子共轭性增大, 刚性增强, 由此贯通分子内电荷转移通道, 进一步促进主体分子基态分子内电荷转移, 引起主体分子吸收光谱的显著红移.

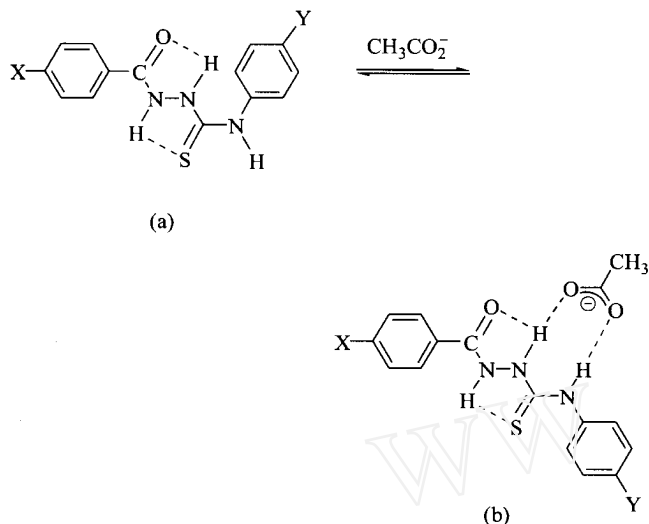


图 4 主体分子结合 CH_3CO_2^- 前后的结构变化示意图

Figure 4 Structural variation of receptor molecule upon binding CH_3CO_2^-

2.4 含水介质中无机醋酸根的直接测定

主体分子 1 在 10% H_2O -90% CH_3CN (V/V) 溶液中可选择性识别 CH_3CO_2^- 的结果促使我们尝试了将其用于无机盐醋酸根的直接测定. 实验结果表明, 主体分子的吸收光谱在无机醋酸铵盐存在时与醋酸四丁基铵存在时的变化类似(图 5), 结合常数为 $8.05 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$, 与醋酸四丁基铵的结合常数接近, 同时溶液亦转变为黄色. 可见该类主体分子可被用于含水介质中阴离子无机酸根离子的直接测定.

3 结论

设计合成了三种 *N*-苯甲酰胺基-*N*-苯基硫脲衍生物主体分子 1~3, 考察了无水乙腈和 1%~10% H_2O - CH_3CN 溶液中对 CH_3CO_2^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- , ClO_4^- , Cl^- 和 Br^- 离子的识别作用. 发现阴离子如 CH_3CO_2^- , H_2PO_4^- 和 HSO_4^- 的引入可使主体分子的乙腈溶液颜色由无色转变为黄色, 并且通过向乙腈中引入水以提高溶剂极性或改变苯甲酰基上取代基的拉电子能力可实现对 CH_3CO_2^- 的高选择性识别. 主客体之间形成氢键型配合物, 使分子更为平面化, 促进了基态分子内电荷转移, 致使吸收光谱显著红移. 本文研究结果对设计和发展水相中新型阴离子显色受体具有启发意义.

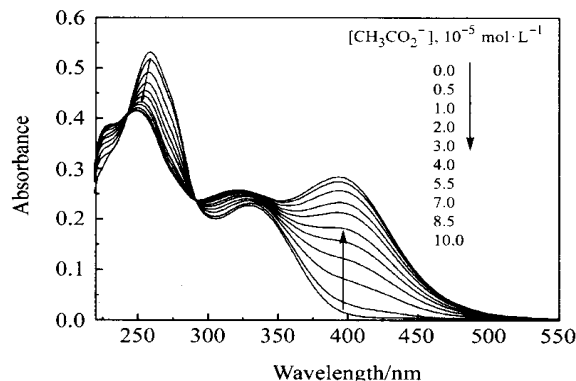


图 5 10% H_2O -90% CH_3CN (V/V) 中 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ 存在时主体分子 1 的吸收光谱变化

Figure 5 Absorption spectra of 1 in 10% H_2O -90% CH_3CN (V/V) in the presence of $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$

$$[1] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

References

- Dianond, D.; Mckervery, M. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 15.
- de Silva, A. P.; Canaratne, H. Q. N.; Gunlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515.
- Schmidtchen, F. P.; Berger, M. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1609.
- Beer, P. D.; Gale, P. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 486.
- Sessler, J. L.; Davis, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 989.
- Pratt, M. D.; Beer, P. D. *Polyhedron* **2003**, 22, 649.
- Lee, D. H.; Lee, H. Y.; Hong, J. I. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7273.
- Kato, R.; Nishizawa, S.; Teramae, N. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5053.
- Mei, M.-H.; Wu, S.-K. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59, 1112 (in Chinese).
(梅明华, 吴世康, 化学学报, **2001**, 59, 1112.)
- Wu, F.-Y.; Li, Z.; Wen, Z.-C.; Zhou, N.; Zhao, Y.-F.; Jiang, Y.-B. *Org. Lett.* **2002**, 4, 3203.
- Xing, Q.-Y.; Zhou, Z.; Xu, R. *Basic Organic Chemistry*, High Education Press, Beijing, **1994**, p. 600 (in Chinese).
(邢其毅, 周政, 徐瑞秋, 基础有机化学, 高等教育出版社, 北京, **1994**, p. 600.)
- Li, Z.-L.; Huang, X.-F. *Synthesis and Application of Organic Reagent*, Hunan Science and Technology Press, Changsha, **1983**, p. 138, p. 296 (in Chinese).
(李中林, 黄小凤, 有机试剂合成与应用, 湖南科学技术出版社, 长沙, **1983**, p. 138, p. 296.)
- Valeur, B.; Pouget, J.; Bourson, J.; Kaschke, M.; Emsting, N. P. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6545.

(A0306099 ZHAO, X. J.; FAN, Y. Y.)

Interaction between Gelatin and Cationic Surfactant CTAB

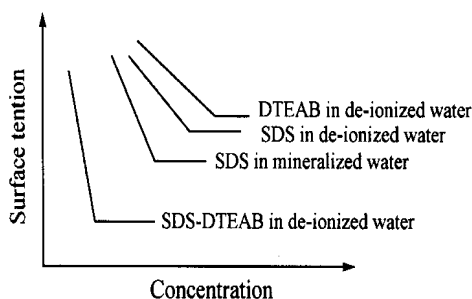


JI, Yun; ZHANG, Xiao-Hong; GUO, Rong
Acta Chimica Sinica 2004, 62(4), 345

The structure of the complex formed between CTAB and gelatin changes with the increase of the concentration of CTAB.

Surface Activities of SDS and Mixtures of SDS Dodecyltriethylammonium Bromide in Mineralized Water

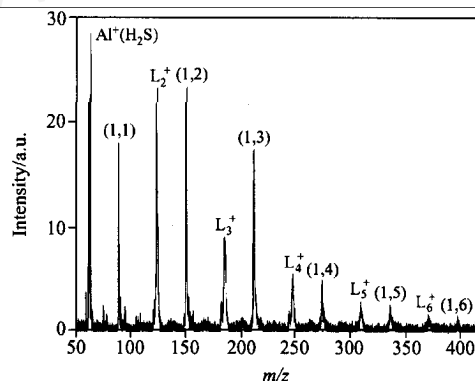
XIAO, Jir-Xin; XIAO, Han; LAN, Ting; BAO, Yan-Xia; ZHAO, Zheng-Guo
Acta Chimica Sinica 2004, 62(4), 351



SDS and the mixture of SDS-DTEAB have higher surface activities in mineralized water than in de-ionized water.

Experimental and Theoretical Study on Gas Phase Reaction of Aluminum Ion with Ethanethiol Clusters

WANG, Juan; WANG, Jin; SHENG, Liu-Si; ZHANG, Yur-Wu
Acta Chimica Sinica 2004, 62(4), 355



Time-of-flight mass spectrum of the product ions for the reaction of Al^+ with CH_3CH_2SH clusters (1, n): $Al^+(CH_3CH_2SH)_n$ or $HAl^+-SCH_2CH_3(CH_3CH_2SH)_{n-1}$; L_n^+ : $(CH_3CH_2SH)_n^+$

The gas-phase reaction of the singly positive charged aluminum ion with ethanethiol molecule clusters was investigated by the laser ablation-molecular beam method. The cluster ions composed of Al^+ and 1 ~ 6 ethanethiol molecules are produced.

Theoretical Study on the Structure, Spectra and Nonlinear Optical Susceptibility of Ca @C72

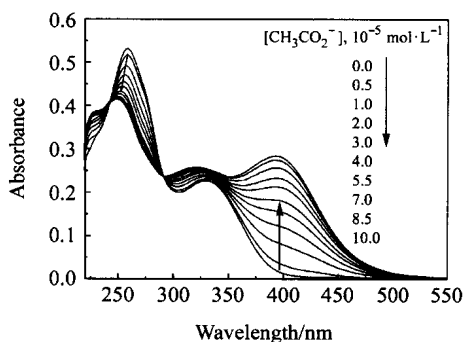
CHENG, Hong; FENG, Ji-Kang; REN, Ai-Min
Acta Chimica Sinica 2004, 62(4), 362

Three possible isomers of $Ca @C_{72}$ are explored by DFT and the electric spectra of them are calculated by ZINDO. The results show that at 1200 ~ 1400 nm the UV-vis spectral absorption is caused by the transition of HOMO to LUMO, which is agreed with experiment. The main absorption band of them is near 230 nm, and the values of μ and $\chi^{(3)}$ of $Ca @C_{72}$ are calculated and compared with that of $Ca @C_{74}$, respectively.

Anion Recognition by N-Benzamido-N-phenylthioureas in Aqueous-Organic Binary Solvents

NIE, Li; ZHANG, Xuan; WU, Fang-Ying; JIANG, Yur-Bao

Acta Chimica Sinica 2004, 62(4), 369



An N-amido thiourea-based anion sensor **1** operated in aqueous solution was developed and successfully applied to determine inorganic $CH_3CO_2NH_4$ in 10 % H_2O-CH_3CN .