

对苯二甲醛缩二氨基硫脲-钆配合物的合成及阴离子识别研究

朱玉莲¹ 黄 韬² 张 岐^{*,1,2} 黄 燕¹ 吴静波¹

(¹ 江苏大学化学化工学院, 镇江 212013)

(² 海南大学海南省精细化工重点实验室, 海口 570228)

摘要: 合成了化合物(2*E*,2'*E*)-2,2'-(1,4-苯基双亚甲基双硫代氨基脲)(C₁₀H₁₂N₆S₂) (L), 利用 L 与钆离子形成了配合物(GdL)。用 UV-Vis 吸收光谱考察其与 F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、Ac⁻、NO₃⁻、HSO₄⁻和 H₂PO₄⁻等阴离子的识别。研究表明, 加入 F⁻或 H₂PO₄⁻时, 溶液颜色由无色变为黄色, 加入其它阴离子没有变化, 从而实现受体对这两种阴离子的检测。Job 法表明主客体间形成 1:1 配合物。受体对两种离子的识别作用主要源于配合物多余的结合位点。在此基础上, 以 GdL 的 DMSO 溶液作为起始状态, 以 F⁻和 H₂PO₄⁻为两化学输入, 构建了一个“或”(OR)分子逻辑门。

关键词: 阴离子识别; Gd 配合物; UV-Vis 吸收光谱; 逻辑门

中图分类号: O657.32 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)08-1471-06

Synthesis of Gadolinium Complex Based on Terephthalic Aldehyde Bis-thiosemicarbazide and Its Anion Recognition Properties

ZHU Yu-Lian¹ HUANG Tao² ZHANG Qi^{*,1,2} HUANG Yan¹ WU Jing-Bo¹

(¹ Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

(² Hainan Provincial Key Laboratory of Fine Chemistry, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: The compound L (L=(2*E*,2'*E*)-2,2'-(1,4-phenylenebis(methan-1-yl-1-ylidene))bis(hydrazinecarbothioamide)) was synthesized and its complex with gadolinium was designed as a receptor. The binding properties of the receptor with anions such as F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, Ac⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻ and H₂PO₄⁻ in DMSO were investigated by UV-Vis spectroscopy. A clear color change from colorless to yellow was observed upon addition of F⁻ or H₂PO₄⁻ to the solution of the receptor in DMSO. The results indicated that the receptor exhibited a better selectivity for F⁻ and H₂PO₄⁻, but had no evident binding with Cl⁻, Br⁻, I⁻, Ac⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻, etc. Job plots showed that a 1:1 stoichiometry complex was formed between the receptor and F⁻ (or H₂PO₄⁻). The binding manner between the complex GdL and the two ions was proposed. Hereby, starting with GdL system, an OR logic gate was fabricated with F⁻ and H₂PO₄⁻ as two chemical inputs.

Key words: anion recognition; Gd(III) complex; UV-Vis spectroscopy; logic gate

0 引 言

阴离子检测是生物、化学、医学、催化和环境等方面的一个亟待解决的问题, 因此阴离子识别作为

分子识别领域的一个重要分支, 它的传感体系的研究已引起人们的高度重视^[1-7]。鉴于生物体中精妙的阴离子识别和传输体系以及金属希夫碱配合物在分子识别等方面的独特魅力, 研究者们已合成出许

收稿日期: 2010-12-20。收修改稿日期: 2011-03-28。

国家自然科学基金(No.20871061), 江苏省科技支撑计划(No.SBE201077304), 海南大学奖励基金(No.hd09xm07/24), 海南省自然科学基金(No.209001), 江苏省教育厅自然科学基金(No.10KJB430006), 江苏大学高级专业人才科研启动基金(No.10JDC060)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: qzhang@ujs.edu.cn

多基于金属离子配位的阴离子受体^[8-11]。而随着信息技术研究与应用的深入,各种具有逻辑识别功能的受体^[12-14]得以不断开发。分子逻辑门是对分子或超分子实施 2 个或 2 个以上的复杂操作^[15-16],得到相应的逻辑信号,可为未来的分子计算机提供基本的数据处理单元,成为超分子化学研究中重要而活跃的课题之一。OR 逻辑门有 2 个输入及 1 个输出,在电学上可看作一个具有 2 个并联开关的电路^[17-18]。

本文利用对苯二甲醛缩二氨基硫脲与钆离子的配合物,研究了各种阴离子对该配合物的吸收光谱影响情况,发现该配合物能选择性地识别 F^- 和 $H_2PO_4^-$,可望藉此制成阴离子识别探针。基于离子信号输入光响应,我们设计了“或”(OR)分子逻辑门。我们之所以选择钆(Gd)配合物作为受体,是希望受体的阴离子识别作用能同时被核磁共振成像(MRI)仪器捕捉到信号^[19],即使弛豫效率及相应的明暗场有变化^[20]。这样在适宜的溶剂中,可以原位无损伤地检测生物体内或细胞体内的一些离子识别作用。相关研究正在进行中。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-2450 紫外-可见吸收光谱仪 (1 cm 石英液池); Nicolet Nexus 470 红外光谱仪 (KBr 压片); FLASH 1112A 元素分析仪; Bruker Avance 400 NMR 波谱仪; VISTA-MPX 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES), DDS-11A 电导率仪。

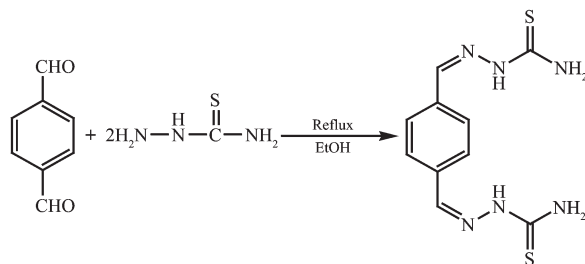
四丁基氟化铵、四丁基溴化铵、四丁基碘化铵 (Alfa Aesar); 其它四丁基铵盐由质量分数为 40% 的四丁基氢氧化铵水溶液和相应的酸中和而成,产物在 P_2O_5 干燥器内干燥; 二甲基亚砷及其余试剂均为 A.R. 试剂。

1.2 受体分子 GdL 的合成与表征

1.2.1 L 的合成

称取 0.546 g (6.0 mmol) 氨基硫脲, 加入 24 mL 无水乙醇, 40 °C 油浴下搅拌溶解, 再缓慢滴加 10 mL 对苯二甲醛 (3.0 mmol) 的无水乙醇溶液。滴加完毕后, 加入 2 滴冰醋酸, 升温至 75 °C, 回流反应 2 h。抽滤, 依次用热乙醇、乙醚洗涤数次, 真空干燥。反应路线见图式 1。L: 产率 88.5%; 1H NMR, δ : 11.50 (2, NH), 8.25 (2, N=C-H), 8.09 (4, NH_2), 7.50~7.83 (4, ArH); IR, (KBr, ν/cm^{-1}): 3 399, 3 269, 3 200 (N-H), 2 994 (N=C-H), 1 595 (C=N), 1 519 (C=C), 1 465 (C=C), 1 284

(C=S); 元素分析实测值 (% , $C_{10}H_{12}N_6S_2$ 计算值): C 41.59 (41.54), H 4.37 (4.31), N 29.92 (29.98), S 22.82 (22.87)。

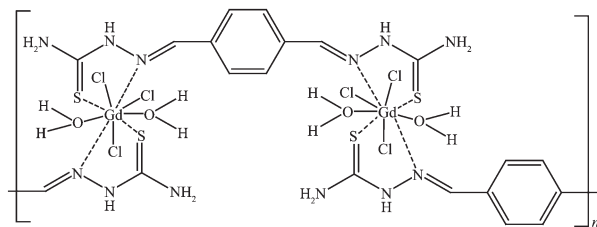


图式 1 L 的合成路线

Scheme 1 Synthetic route of L

1.2.2 GdL 的合成

将 0.6 mmol L 溶于适量 DMF 中, 然后逐滴加入等物质的量的 $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ 乙醇溶液, 加热搅拌回流 3 h。产物依次用热乙醇、乙醚洗涤。真空干燥得到浅黄色固体。GdL: 产率 85.1%; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3 444, 3 269, 3 161 (N-H), 2 997 (N=C-H), 1 596 (C=N), 1 543 (C=C), 1 470 (C=C), 1 289 (C=S); 元素分析实测值 (% , $(C_{10}H_{16}O_2N_6S_2Cl_3Gd)_n$ 计算值): C 20.65 (20.71), H 2.68 (2.76), N 14.59 (14.50), S 11.09 (11.04); ICP-OES 测得 Gd (% , 计算值): 26.58 (27.09)。25 °C 下, 在 DMF 溶液中测得配合物 ($1.0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$) 的摩尔电导值为 $94 \text{ s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[21]。由 IR 可知, 配合物的红外谱图与配体 L 的明显不同, 表明形成了新的化合物。与配体相比, 配合物的 C=N 振动频率增大, 向高波数方向移动, 分别移动了大约 3 cm^{-1} , 这表明 C=N 键上的 N 原子与金属离子发生了配位作用; 配合物的 N-H 振动频率增大, 并向高波数移动, 这也表明了 C=N 单键上的 N 原子与金属离子发生了配位作用。配体 $1 284 \text{ cm}^{-1}$ 处为 C=S 振动吸收峰, 在形成配合物后, 这个吸收峰向高波数移动了 5 cm^{-1} , 由此可以证明, C=S 中的 S 与金属离子形成配位键。综合配体和配合物的 C=N、N-H、C=S 的伸缩振动峰的变化, 可以认为金属离子与配体中 N、S 原子发生了配



图式 2 GdL 的结构示意图

Scheme 2 Structure of GdL

位。综合 IR、元素分析、ICP-OES 和摩尔电导得到的表征数据结果以及稀土离子配位特点,推测 L 与 Gd(III)形成了 1:1 配合物,其结构式示意如图式 2。

1.3 GdL 的光谱性质

移取 1 mL 受体的 DMSO 溶液($0.20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)置于一系列 10 mL 容量瓶中,溶液均无色。分别加入 1 mL F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 Ac^- 、 H_2PO_4^- 、 HSO_4^- 、 NO_3^- 阴离子的四丁基铵盐的 DMSO 溶液($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),用 DMSO 稀释至刻度,使阴离子浓度为受体浓度的 50 倍,混合均匀后静置过夜,于 25 °C 测其紫外-可见吸收光谱(DMSO 作参比)。按上述方法配制 L 与各种阴离子四丁基铵盐的 DMSO 溶液,测其 UV-Vis 吸收光谱,并与上述体系的吸收光谱轨迹进行比较。

移取 1 mL 受体的 DMSO 溶液 ($0.20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 置于一系列 10 mL 容量瓶中,分别加入不同体积的 F 的四丁基铵盐 DMSO 溶液($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),定容,静置过夜,得到受体浓度恒定($20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),阴离子浓度不同的溶液($c_{\text{G}}/c_{\text{H}}=0.5、15、20、25、30、35、45、55、60、75、85、95、100、115、125、145$),追踪体系的 UV-Vis 吸收光谱(DMSO 作参比)。按上述同样方法,得

到一系列受体分子浓度恒定, H_2PO_4^- 浓度不同的溶液,于 25 °C 测其 UV-Vis 吸收光谱(DMSO 作参比)。

利用等物质的量连续变化法(Job 法)测定受体分子与阴离子的配位比,使受体和客体分子的总浓度保持恒定($1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),分别改变受体与客体的物质的量分数,以未加客体的受体溶液作参比,一一对应,测其吸收光谱。

2 识别模式与机理探讨

2.1 阴离子对 GdL 吸收光谱的影响

比较了 L 和 GdL 中加入阴离子前后的吸收光谱差异。结果表明:在 L 的 DMSO 溶液中加入阴离子时,吸收光谱均无明显变化(图 1a),说明 L 分子的“NH”酸性弱,不能作为阴离子识别受体,与 Zhang 等^[2]的研究结果相同。从图 1b 可以看出 GdL 对 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 Ac^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 几乎无响应,但加入 F^- 和 H_2PO_4^- 后 GdL 的吸收峰明显降低,说明此受体分子对 F^- 和 H_2PO_4^- 有较好的选择性。并且在 GdL 的 DMSO 溶液中加入 F^- 和 H_2PO_4^- 后,溶液颜色立刻由无色变为黄色。

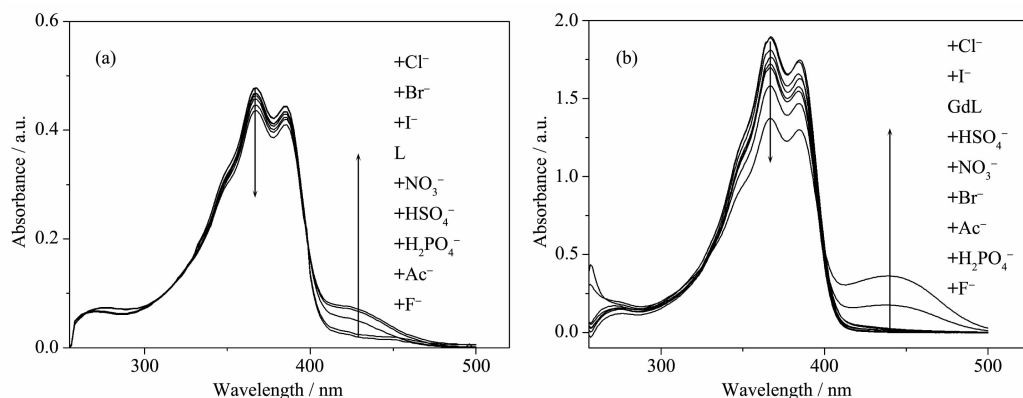
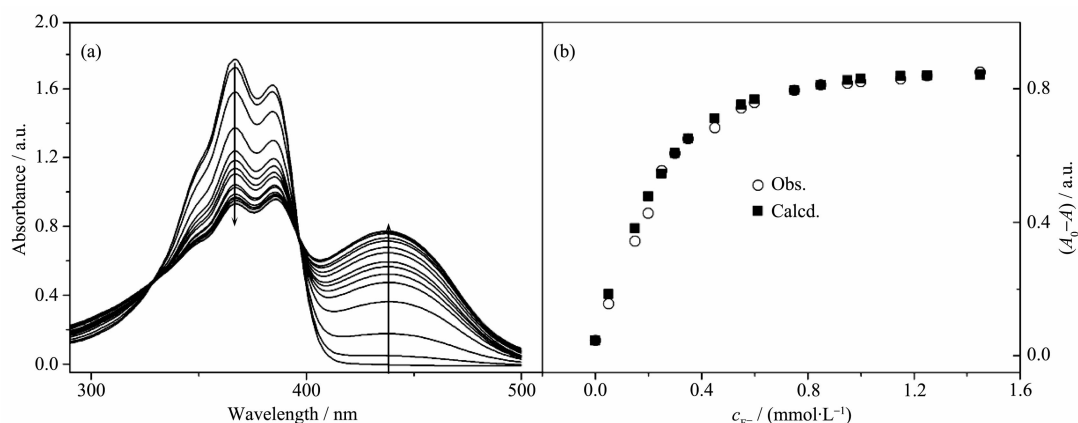
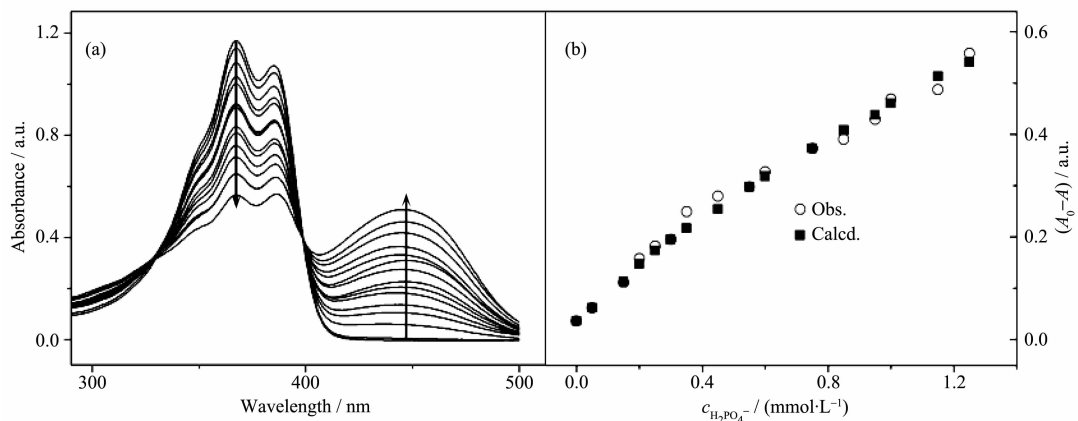


图 1 50 倍量不同阴离子存在下 L 和 GdL ($20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 UV-Vis 吸收光谱

Fig.1 UV-Vis absorption of L and GdL ($20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in the presence of 50 equiv of various anions

在 GdL 的 DMSO 溶液中不加阴离子时,由于分子内电荷转移,受体分子在 367 nm 和 384 nm 处有吸收峰。客体阴离子 F^- 和 H_2PO_4^- 均能引起受体分子的吸收光谱的显著变化,且溶液颜色均从无色立刻转变为黄色。加入 F^- 时,随着 F^- 浓度增大,伴随有溶液颜色逐渐加深,并且 367 nm 和 384 nm 处吸光度逐渐减小,同时在 439 nm 处出现一组新的吸收峰,此峰为受体分子与阴离子之间形成新的配合物的吸收峰,峰值相应增大,并发生轻微蓝移,蓝移至 437 nm。我们认为受体分子与阴离子的结合促进了分子内电荷转移的程度,在 439 nm 处出现新的电

荷转移吸收峰。碱性较强的阴离子与受体形成盐配合物,诱导了分子内电荷转移过程,故 F^- 和 H_2PO_4^- 有相似的吸收光谱变化,而对于碱性较弱的阴离子如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 Ac^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 等与受体间的作用较弱,未观察到其光谱响应。同时分析受体吸收光谱随阴离子的变化轨迹可知,吸收光谱在 329 nm 和 396 nm 处分别有一个等吸收点,意味着与阴离子的结合导致了结合位点和信号报告基团之间电子通道的贯通^[23],受体与阴离子之间形成了具有确定化学计量比的配合物,其 UV-Vis 光谱和曲线拟合图见图 2。当加入 H_2PO_4^- 时,受体分子吸收光谱发生类

图 2 DMSO 中 F^- (a)存在时受体的吸收光谱变化轨迹与 F^- (b)的曲线拟合图Fig.2 Changes in absorption spectra of receptor upon addition of F^- in DMSO and fitted curves of F^- with the receptor in DMSO ($c_{\text{receptor}}=20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)图 3 DMSO 中 $H_2PO_4^-$ (a)存在时受体的吸收光谱变化轨迹与 $H_2PO_4^-$ (b)的曲线拟合图Fig.3 Changes in absorption spectra of receptor upon addition of $H_2PO_4^-$ in DMSO and fitted curves of $H_2PO_4^-$ with the receptor in DMSO

似变化,其吸收光谱变化轨迹和曲线拟合图如图 3。

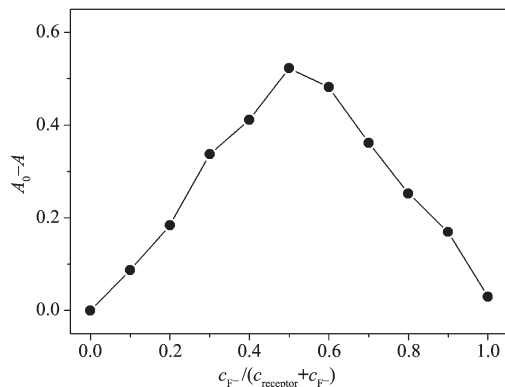
2.2 受体分子-阴离子配合物的结合模式

由受体分子与 F^- 的 Job 曲线可以看出,受体分子与阴离子形成 1:1 的稳定配合物(图 4)。根据同样方法,得出受体与 $H_2PO_4^-$ 的结合比也为 1:1(图 5)。

因为绝大多数阴离子是路易斯碱,所以将金属离子 $Gd(III)$ 作为路易斯酸耦合至阴离子受体,一方面借助库仑力促进受体与阴离子的结合,另一方面路易斯酸-碱配位作用的高度方向性可使受体与客体的选择性结合更具可控性。受体分子对氟离子和磷酸二氢根的作用方式可能主要源于配合物多余的结合位点^[24],即 GdL 配合物为九配位,还有剩余的不饱和配位位置与阴离子配位。

结合下式^[25],经最小二乘法曲线拟合程序^[26]计算得出:受体与氟离子的结合常数为 $1.07 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$,与磷酸二氢根的结合常数为 $2.09 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

受体分子对两种阴离子的作用呈现出规律性,即

图 4 采用 Job 法,保持 F^- -受体的总浓度为 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,通过 367 nm 处吸收光谱变化轨迹,测定受体与 F^- 的结合比Fig.4 Job plot for binding of F^- to receptor by monitoring absorbance of receptor at 367 nm , Total concentration of F^- and receptor is $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

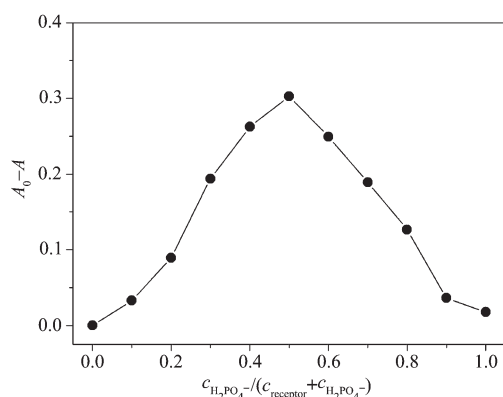


图 5 采用 Job 法,保持 H_2PO_4^- -受体的总浓度为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,通过 367 nm 处吸收光谱变化轨迹,测定受体与 H_2PO_4^- 的结合比

Fig.5 Job plot for binding of H_2PO_4^- to receptor by monitoring absorbance of receptor at 367 nm , Total concentration of H_2PO_4^- and receptor is $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

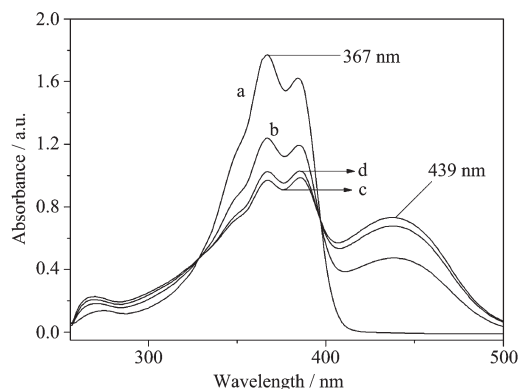
$\text{F}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$,这与 F^- 的体积较小有着密切关系。

$$A = A_0 + \frac{A_{\text{lim}} - A_0}{2c_0} \left\{ c_0 + c_A + \frac{1}{K_a} - \left[\left(c_0 + c_A + \frac{1}{K_a} \right)^2 - 4c_0c_A \right]^{1/2} \right\}$$

其中 A_0, A, A_{lim} 分别为受体分子及当阴离子存在时的吸光度及其极限值; c_0 为受体分子的物质的量浓度; c_A 为加入阴离子的浓度; K_a 为主客体配合物的稳定常数。

3 受体分子的紫外逻辑识别

根据上述受体-阴离子体系的 UV-Vis 光谱性质,体系中紫外吸收的输出与阴离子的输入存在一定的逻辑门效应。以受体分子 ($20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的



Total concentration of H_2PO_4^- and receptor is $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 6 DMSO 溶液中,受体及其在 F^- 和 H_2PO_4^- 存在时的 UV-Vis 光谱

Fig.6 UV-Vis absorption of receptor without or with the addition of F^- and/or H_2PO_4^- in DMSO

DMSO 溶液作为起始状态,通过 $\text{F}^- (2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1})$ 和 $\text{H}_2\text{PO}_4^- (2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1})$ 这 2 种不同的化学输入(Input),以 367 与 439 nm 处的吸光度比值 A 作为输出信号(Output),将 50.0 设定为阈值,设计构建了一个 OR 分子逻辑门。图 6 给出了此体系在 2 种不同条件下的紫外可见光谱。从中得出只有输入信号为 $a(0,0)$,即没有任何输入时,输出信号才为 $0 (A > 50.0)$,而其它 3 种输入信号为 $b(1,0), c(0,1), d(1,1)$,即 F^- 和 H_2PO_4^- 任何 1 种存在或 2 种同时存在时,输出信号均为 $1 (A < 50.0)$ 。

4 结 论

本文将对苯二甲醛与氨基硫脲形成的希夫碱与钆离子配位得到金属配合物(GdL)。尽管研究表明上述希夫碱没有明显的阴离子识别作用,但 GdL 却对 F^- 和 H_2PO_4^- 有灵敏的识别,其识别模式源于其带正电荷的 Gd(III)及其不饱和配位为 F^- 和 H_2PO_4^- 提供静电的剩余结合位点。Job 曲线表明受体分子与阴离子间形成 1:1 型的稳定配合物。在此基础上采用紫外可见法构建了以受体的二甲基亚砷溶液为起始状态,以 F^- 和 H_2PO_4^- 为 2 个化学输入的 OR 分子逻辑门。

参考文献:

- [1] Beer P D, Gale P A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**:486-516
- [2] Martínez-Máñez R, Sancenón F. *Chem. Rev.*, **2003**,**103**:4419-4476
- [3] Davis A P. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**,**250**:2939-2951
- [4] Gale P A. *Acc. Chem. Res.*, **2006**,**39**:465-475
- [5] Berryman O B, Sather A C, Hay B P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**:10895-10897
- [6] Warr R J, Westra A N, Bell K J, et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**, **15**:4836-4850
- [7] Dydio P, Zieliński T, Jurczak J. *Org. Lett.*, **2010**,**12**:1076-1078
- [8] Sharma R P, Singh A, Aree T, et al. *J. Mol. Struct.*, **2009**, **928**:18-24
- [9] Bazzicalupi C, Bencini A, Bianchi A, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**:2391-2398
- [10] ZHANG Deng-Qing(张灯青), ZHAO Sheng-Yin(赵圣印), LIU Hai-Xiong(刘海雄). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(11):1816-1821
- [11] McKee V, Nelson J, Town R M. *Chem. Soc. Rev.*, **2003**,**32**:

- 309-325
- [12]Kou S, Lee H N, Noort D V, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**,**47**:872-876
- [13]Raymo F M. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**:401-414
- [14]McSkimming G, Tucker J H R, Bouas-Laurent H, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**,**39**:2167-2169
- [15]Jung H J, Singh N, Lee D Y, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2009**, **50**:5555-5558
- [16]Zhang G X, Zhang D Q, Zhou Y C, et al. *J. Org. Chem.*, **2006**,**71**:3970-3972
- [17]ZONG Guo-Qiang(宗国强), LÜ Gong-Xuan(吕功煊). *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2009**,**67**(2):157-161
- [18]Credi A, Balzani V, Langford S J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**,**119**:2679-2681
- [19]Lauffer R B. *Chem. Rev.*, **1987**,**87**:901-927
- [20]Patel D, Kell A, Simard B, et al. *Biomaterials*, **2010**,**31**: 2866-2873
- [21]Geary W J. *Coord. Chem. Rev.*, **1971**,**7**:81-122
- [22]Zhang Y M, Wang D D, Lin Q. *Phosphorus Sulfur.*, **2008**, **183**:44-55
- [23]LI Chao(黎朝). *Thesis for the Doctorate of Xiamen University* (厦门大学博士论文). **2008**.
- [24]Liu Y, Li B, Han B H, et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1999**,**2**:563-568
- [25]HU Wang-Xia(胡望霞), LIN Li-Rong(林丽榕), HUANG Rong-Bin(黄荣彬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(3):381-385
- [26]WU Fang-Ying(吴芳英), TAN Xiao-Fang(谭晓芳), CAI Hong-Hui(蔡红辉), et al. *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2005**,**63**(4):307-311