

学校编号：10384

分类号_____密级_____

学 号：B200025015

UDC_____

厦门大学理学博士学位论文

硫脲类受体分子的设计合成与阴离子识别

吴 芳 英

指 导 教 师： 江云宝教授

申请学位级别： 博 士

专 业 名 称： 分析化学

论文提交日期： 2003 年 5 月

论文答辩日期： 2003 年 月

学位授予单位和日期： 厦门大学 2003 年 月

答辩委员会主席：

评阅人：

2003 年 5 月

**Design and Synthesis of Thiourea- and
N-Aminothiourea-Based Neutral Receptors for
Anion Recognition**

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor
Philosophy

By

Fang-Ying Wu

Supervisor: Prof. Yun-Bao Jiang

Department of Chemistry, Xiamen University

May 2003

目 录

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	VIII
第一章 阴离子识别与传感研究进展	1
第一节 绪论.....	1
§ 1.1 引言.....	1
§ 1.2 阴离子的结构特性.....	2
第二节 阴离子识别.....	4
§ 2.1 静电作用.....	4
§ 2.2 氢键.....	5
§ 2.3 静电和氢键的协同作用.....	8
§ 2.4 金属-Lewis 酸与阴离子的配位结合.....	11
§ 2.5 疏水亲脂作用.....	12
第三节 阴离子传感.....	14
§ 3.1 阴离子传感器的基本构件.....	14
§ 3.2 阴离子电化学传感.....	15
§ 3.3 阴离子光传感 : 荧光传感.....	20
§ 3.4 阴离子光传感 : 比色分析.....	32
§ 3.5 结语.....	36
第四节 论文设想.....	38
参考文献.....	40
第二章 受体的合成与结构鉴定.....	50
第一节 试剂与仪器.....	50

目 录

§ 1.1 主要试剂.....	50
§ 1.2 主要仪器.....	50
§ 1.3 实验方法.....	50
第二节 受体的合成与表征.....	51
§ 2.1 中间产物的合成.....	51
§ 2.2 二苯硫脲衍生物的合成与鉴定.....	51
§ 2.3 对二甲氨基苯甲酰胺基硫脲衍生物的合成与鉴定.....	53
§ 2.4 对硝基苯氨基(硫)脲衍生物的合成与鉴定.....	56
§ 2.5 联硫脲衍生物的合成与鉴定.....	59
参考文献.....	61
第三章 质子偶合电子转移阴离子荧光传感.....	62
第一节 前言：分子内电荷转移荧光探针.....	62
§ 1.1 双重荧光.....	62
§ 1.2 基于 ICT 双重荧光的化学传感和分子识别.....	62
§ 1.3 基于 PCET 的化学传感和分子识别.....	63
第二节 对二甲氨基苯甲酰胺苯胺高选择性识别 HSO_4^-	65
§ 2.1 HSO_4^- 猝灭 DMABA 荧光的光谱图.....	65
§ 2.2 HSO_4^- 对 DMABA 吸收光谱的影响.....	66
§ 2.3 HSO_4^- 与主体分子 DMABA 之间结合模式及光谱证据.....	67
§ 2.3.1 质子性溶剂对阴离子配合物吸收光谱的影响.....	68
§ 2.3.2 ^1H NMR 研究.....	69
§ 2.3.3 动力学同位素效应.....	69
§ 2.3.4 荧光猝灭的溶剂效应.....	70
§ 2.4 结论.....	71

第三节 对二甲氨基苯甲酰硫脲识别 AcO^-	72
§ 3.1 阴离子对 DMABTU 荧光光谱的影响	72
§ 3.2 阴离子对 DMABA 和 BATU 荧光光谱的影响	74
§ 3.3 阴离子诱导 N-(对二甲氨基苯酰)-N'-苯基硫脲荧光光谱的变化	75
§ 3.4 结论	76
第四节 N-(对二甲氨基苯甲酰胺基)-N'-苯基硫脲识别阴离子的结合模型	77
§ 4.1 DMABATUB 对阴离子的选择性识别	77
§ 4.1.1 DMABATUB 的荧光光谱	77
§ 4.1.2 阴离子对 DMABATUB 荧光光谱的影响	78
§ 4.1.3 阴离子对 DMABATUB 吸收光谱的影响	79
§ 4.2 DMABATUB 与阴离子结合模型	81
§ 4.2.1 醇效应实验	82
§ 4.2.2 ^1H NMR 证据	83
§ 4.2.3 阴离子配合物形成的质谱证据	84
§ 4.3 N-(对二甲氨基苯甲酰胺基)-N'-苯基脲与阴离子间的互相作用	85
§ 4.3.1 DMABAUB 的荧光光谱	85
§ 4.3.2 阴离子对 DMABAUB 荧光光谱和吸收光谱的影响	86
§ 4.3.3 脲与硫脲衍生物的 ^1H NMR 谱比较	86
§ 4.4 结论	87
第五节 对二甲氨基苯甲酰胺基硫脲受体的取代基效应	88
§ 5.1 对二甲氨基苯甲酰胺基硫脲衍生物的光谱参数	89
§ 5.2 对二甲氨基苯甲酰胺基硫脲衍生物的 ^1H NMR 谱	92
§ 5.3 受体分子与阴离子识别作用比较	92
§ 5.3.1 芳香烃取代的对二甲氨基苯甲酰胺基硫脲衍生物与阴离子 识别	92
§ 5.3.2 脂肪烃取代的对二甲氨基苯甲酰胺基硫脲类衍生物与阴离	

子识别.....	98
§ 5.3.3 阴离子配合物的稳定性与 Hammett 常数的关系.....	99
§ 5.4 结论.....	100
§ 5.5 附图.....	101
参考文献.....	109
第四章 基于基态电荷转移的阴离子识别研究.....	112
第一节 对硝基苯胺基硫脲衍生物与阴离子识别.....	112
§ 1.1 引言.....	112
§ 1.2 N-(对硝基苯胺基)-N'-苯基硫脲(NBATUB)与阴离子识别.....	113
§ 1.2.1 阴离子诱导 NBATUB 吸收光谱变化.....	113
§ 1.2.2 阴离子诱导 NBATUB 显色反应机理探讨.....	116
§ 1.2.3 分子内电荷转移方向对阴离子识别的影响.....	121
§ 1.3 NBATUB 分子中生色团与识别基团间连接基“NH-NH”的作用.....	122
§ 1.3.1 阴离子对氨基硫脲和硫脲类受体吸收光谱影响的比较.....	123
§ 1.3.2 NBATUB 的晶体结构.....	124
§ 1.4 氨基硫脲衍生物中取代基对阴离子识别作用的影响.....	126
§ 1.4.1 氨基硫脲衍生物及其阴离子配合物的吸收光谱中的取代基 效应.....	126
§ 1.4.2 氨基硫脲衍生物及其阴离子配合物的 ^1H NMR 谱中的取代基 效应.....	128
§ 1.5 对应硫脲类受体及其阴离子配合物的光谱参数比较.....	129
§ 1.5.1 ^1H NMR 谱中的取代基效应.....	130
§ 1.5.2 硫脲受体与 AcO^- 之配合物吸收光谱的比较.....	130
§ 1.5.3 硫脲受体与阴离子结合能力大小的比较.....	132

§ 1.6 含水介质的阴离子识别.....	133
§ 1.6.1 阴离子对 NBATUBN 吸收光谱的影响.....	134
§ 1.6.2 乙腈-水混合溶剂中阴离子对 NBATUBN 吸收光谱的影响.....	134
§ 1.7 结论.....	135
第二节 对硝基苯胺基脲衍生物与阴离子识别.....	136
§ 2.1 引言.....	136
§ 2.2 阴离子诱导 N-(对硝基苯基)-N'-苯基脲显色反应.....	136
§ 2.3 ¹ H NMR 研究.....	139
§ 2.4 NBAUB 与 F ⁻ 的高选择性显色反应机理探讨.....	139
§ 2.4.1 NBAUB 和 DNBAUB 之 ¹ H NMR 比较.....	140
§ 2.4.2 NBAUB 和 DNBAUB 与阴离子之显色反应的比较.....	141
§ 2.5 结论.....	143
第三节 二苯联硫脲衍生物与阴离子识别.....	144
§ 3.1 引言.....	144
§ 3.2 二苯基联硫脲(biDBTU)识别阴离子作用机理的探讨.....	145
§ 3.2.1 biDBTU 和 DBTU 阴离子配合物的吸收光谱比较.....	145
§ 3.2.2 不同极性溶剂中的阴离子配合物的吸收光谱.....	146
§ 3.2.3 ¹ H NMR 研究.....	148
§ 3.3 N-(对硝基苯基)-N'-苯基联硫脲阴离子配合物的光谱性质.....	148
§ 3.3.1 AcO ⁻ 对 biDBTUN 吸收光谱的影响.....	149
§ 3.3.2 其它阴离子对 biDBTUN 吸收光谱的影响.....	150
§ 3.3.3 ¹ H NMR 研究.....	150
§ 3.4 N,N'-(对硝基苯基)联硫脲(biDBTUdN)与 F ⁻ 的高效显色反应.....	151
§ 3.4.1 阴离子诱导 biDBTUdN 的显色反应和吸收光谱的变化.....	151
§ 3.4.2 biDBTUdN 与 F ⁻ 的结合模型.....	153

目 录

§ 3.4.3 F ⁻ -biDBTUdN 配位比.....	155
§ 3.4.4 其它阴离子对 biDBTUdN 吸收光谱的影响.....	155
§ 3.4.5 biDBTUdN 和 DBTUdN 阴离子配合物吸收光谱之比较...	156
§ 3.5 取代基效应对主客体配合物稳定性的影响.....	157
§ 3.5.1 主客体配合吸收光谱中的取代基效应.....	158
§ 3.5.2 biDBTU 衍生物的 ¹ H NMR 谱中的取代基效应.....	160
§ 3.5.3 二苯联硫脲受体-阴离子配合物吸收光谱的比较.....	160
§ 3.6 结论.....	161
参考文献.....	163
第五章 研究工作的创新性.....	165
附页 受体分子结构及缩写对照.....	167
攻读博士学位期间发表与交流的论文.....	169
致谢.....	171

摘 要

分子识别是超分子化学研究的重要内容之一,它包括对中性分子、阳离子和阴离子的识别。其中阴离子识别较前两者发展相对迟缓,亟待丰富和发展新型识别体系。我们提出应用质子偶合电子转移(Proton Coupled Electron Transfer, PCET)模型构筑识别阴离子的 ICT (Intramolecular Charge Transfer) 荧光载体;同时还依据基态电荷转移理论筛选特异性识别阴离子的生色离子载体,建立了系列灵敏度高、选择性好的阴离子光化学传感体系,实现了“裸眼”检测阴离子。论文将分四章介绍阴离子识别的发展状况,阐述本论文所建立各类阴离子光化学传感体系及相关理论模型。

第一章简要介绍阴离子识别的发展现状,分析其发展相对于阳离子滞后的原因,概述已建立的阴离子识别/传感体系,包括(1)阴离子的结构特点;(2)阴离子识别研究中所涉及的分子间相互作用力;(3)阴离子电化学传感体系;(4)阴离子光化学传感体系。

在评述阴离子识别理论和实验研究进展的基础上,探讨当前发展动向,提出了论文工作设想。

第二章主要介绍论文工作中所涉及各类阴离子识别受体的合成方法及结构鉴定。包括二苯硫脲、对二甲氨基苯甲酰硫脲、对二甲氨基苯甲酰胺基硫脲、对硝基苯胺基硫脲、对硝基苯胺基脲及二苯联硫脲等近四十种化合物。

第三章提出了基于质子偶合电子转移(PCET)的阴离子荧光识别模型。选择具有分子内电荷转移(ICT)双重荧光(dual fluorescence)的对二甲氨基苯甲酸为发光体,连接于阴离子氢键结合基团,设计合成了对二甲氨基苯甲酰胺、对二甲氨基苯甲酰硫脲和对二甲氨基苯甲酰胺基硫脲等三类用于识别阴离子的受体分子。研究了上述三类含有氢键识别基团的 ICT 荧光传感分子在乙腈和氯仿中对 AcO^- , F^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- , ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- 和 Br^- 等阴离子的识别作

用,应用 PCET 理论模型对其传感机理进行诠释。采用双重荧光的特性建立了荧光强度比值法识别阴离子。

首先,以具有 ICT 双重荧光的对二甲氨基苯甲酰胺(DMABA)为阴离子识别受体,考察阴离子与 DMABA 之间的 PCET 作用过程。在乙腈中 HSO_4^- 猝灭 DMABA 的双重荧光,其荧光猝灭行为符合 Stern-Volmer 理论,猝灭常数 K_{sv} 为 $2.03 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ 。吸收光谱显示, HSO_4^- 与 DMABA 形成了 1:1 型稳定的配合物,醇效应和 $^1\text{H NMR}$ 滴定结果均表明阴离子配合物中的氢键作用; HSO_4^- 猝灭 DMABA 的 CT 荧光,而对 LE 的荧光影响甚微,致使 CT 与 LE 荧光强度比值发生改变,但荧光峰位置基本不变,即 DMABA 荧光猝灭伴随着激发态分子内电荷转移性质的改变。由此提出 HSO_4^- 的荧光猝灭作用并非仅由于与 DMABA 形成非荧光性的基态氢键结合物所致,同时还发生了氢键结合物的激发态过程;荧光猝灭的动力学同位素效应表明质子转移与电子转移是互相偶合的。综上所述, HSO_4^- 与 DMABA 之间存在氢键介导的质子偶合电子转移(PCET)过程。我们首次提出将 PCET 的理论模型应用于阴离子识别这一分析实例中。

在此研究基础上,提出构筑 ICT 硫脲类阴离子受体,合成了对二甲氨基苯甲酰硫脲,应用 PCET 机理实现对 AcO^- 的识别。在氯仿中,DMABTU 发射典型的双重荧光, AcO^- 的引入使其 CT 荧光猝灭,LE 荧光增强,净结果是总的荧光强度增强、荧光强度比值(I_{CT}/I_{LE})降低,据此建立了荧光比值法测定阴离子。比较了电子供体(对二甲氨基)和识别基团(硫脲基)在阴离子传感过程中的作用,为设计 PCET 识别模式的阴离子受体分子提供了实验依据。同时还合成并研究了 N-(对二甲氨基苯甲酰)-N'-苯基硫脲与阴离子识别行为,结果显示该类受体无法有效识别阴离子,AM1 理论计算及 $^1\text{H NMR}$ 实验结果均表明该受体因形成分子内氢键使其与阴离子结合所需的分子构型和识别结合位点受到限制。

为了获得更为有效的硫脲类 ICT 双重荧光阴离子识别受体, 我们提出了以“-NH-NH-”为连接基的阴离子荧光传感体系。合成了 N-(对二甲氨基苯甲酰胺基)-N'-苯基硫脲(DMABATUB), 认为 DMABATUB 通过分子内氢键形成二个五元环结构, 阴离子与其结合可使分子构型发生翻转, 提供阴离子识别所需的结合位点及结构构型。运用荧光光谱、吸收光谱、 ^1H NMR 滴定及电喷雾 (ESI) 质谱等多种手段研究了 DMABATUB 与阴离子结合模型, 并应用 PCET 理论较好地解释了阴离子配合物的发光行为。

为了深入研究氨基硫脲受体与阴离子间的独特识别作用, 合成了系列 N-(对二甲氨基苯甲酰胺基)-N'-取代苯基)硫脲衍生物。根据 ^1H NMR 谱、荧光光谱和吸收光谱研究的结果, 提出了受体分子中连接基团(-NH-NH-)对分子空间结构的影响。由于分子内氢键的“网络”体系使阴离子配合物的刚性增强, 同时阴离子氢键配合物的形成贯通了激发态受体分子的电子转移通道, 产生了 PCET 过程, 由此建立了 ICT 双重荧光阴离子传感新体系。在该系列受体中, N-(对二甲氨基苯甲酰胺基)-N'-(对硝基苯基)硫脲(DMABATUBN)之阴离子结合物的吸收光谱变化较为独特, 结合阴离子后, 其它受体分子的吸收峰均产生分裂, 而其吸收光谱产生显著的红移, 并于长波长(425nm)处出现新吸收峰, 表明基态时发生了电荷转移, 且溶液颜色由无色变为黄色, 可肉眼检测阴离子, 为第四章中的阴离子生色载体的设计提供了实验依据。

第四章建立了基于基态电荷转移的阴离子比色分析光化学传感体系。受启示于氨基硫脲衍生物对含氧阴离子特别的氢键结合能力, 我们将研究进一步拓展至可“裸眼”检测阴离子新体系的研究。以简单的生色团对硝基苯胺和对硝基苯肼为信号报告基团, 设计合成了硫脲、氨基硫脲、氨基脲及联硫脲等四类阴离子识别受体, 筛选出高灵敏和高选择性阴离子识别体系。本章共分三节。

第一节以 N-(对硝基苯胺基)-N'-苯基硫脲(NBATUB)为模型分子, 研究阴

离子诱导受体分子显色反应机理,从四个方面给予了实验支持。

首先利用吸收光谱的变化研究阴离子与 NBATUB 之间的识别作用。碱性较强的阴离子如 AcO^- 、 F^- 和 H_2PO_4^- 等可使 NBATUB 的乙腈溶液由无色变为红色,其颜色变化趋势为 $\text{AcO}^- > \text{F}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- \gg \text{HSO}_4^- \sim \text{Cl}^- \sim \text{ClO}_4^-$; 等摩尔系列法研究结果显示主客体分子间形成了 1:1 型稳定配合物; 溶剂效应、醇效应和 $^1\text{H NMR}$ 研究表明主客体分子间是以氢键维系着。

其次,我们研究了氨基硫脲类受体分子内的电荷转移方向与识别阴离子能力的关系。分别考察了 N-苯胺基-N'-苯基硫脲(BATUB)、N-(对硝基苯胺基)-N'-苯基硫脲(NBATUB)及 N-苯胺基-N'-(对硝基苯基硫脲)(BATUBN)等化合物的吸收光谱,前者电荷转移光谱特征不明显,后两者因含有拉电子基团 $-\text{NO}_2$,其吸收光谱表现出荷转移峰。尽管三者均能与阴离子结合,但阴离子配合物的结合常数不等: $\text{NBATUB} > \text{BATUBN} \gg \text{BATUB}$; 阴离子配合物的最大吸收波长位置的顺序也同上。该结果表明取代基的位置决定着电荷转移方向并暗示着发生电荷转移所需能量的高低,影响受体分子对阴离子客体的识别作用, NBATUB 是较为理想的识别阴离子受体。

第三,以 N-(对硝基苯胺基)-N'-取代苯基硫脲为模型,研究了取代基效应。比较了乙氧基、甲基、氢、氯和硝基等五种取代的胺基硫脲分子的电荷转移光谱特征:随着取代基拉电子能力的增强,吸收光谱略有兰移;阴离子配合物的光谱兰移更为显著。该现象表明阴离子结合促进了信号基团与识别基团间的信息传输效率,主要是因为增强了受体分子结构的平面共轭性。 $^1\text{H NMR}$ 谱中苯环 CH 的化学位移在阴离子结合前后也表现出上述特征,进一步表明了受体分子“平面性”增强。

第四部分研究了受体分子的空间构型与阴离子识别的关系。AM1 计算显示,胺基硫脲分子的优势构型中硫脲基团的两个 NH 处于顺反(E, Z)构象,此结构与阴离子结合所需结构(Z, Z 型)不相匹配。X-射线的晶体结构支持了这一结

论。因此，提出阴离子氢键配合物的形成诱导受体分子构型变化，增强了受体分子结构平面共轭性。

此外，还研究了含水介质中的阴离子传感。在含 5% 水的乙腈中，阴离子诱导受体 N-(对硝基苯胺基)-N'-(对硝基苯基)硫脲(NBATUBN)溶液颜色和吸收光谱的变化与乙腈中的变化相似，其结合常数略有降低，但仍能达到 $10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ 。

第二节依据氨基硫脲模型分子的结构，提出通过部分牺牲受体分子对阴离子的亲和力，提高阴离子识别作用的选择性。上节研究表明 NBATUB 对阴离子具有很强的结合能力，但对 AcO^- 、 F^- 和 H_2PO_4^- 等碱性较强的阴离子无法分辨；第三章研究结果已显示脲类受体较硫脲与阴离子的结合力较弱，据此合成了 N-(对硝基苯胺基)-N'-苯基脲(NBAUB)。研究显示：乙腈中不同阴离子诱导受体产生不同的颜色变化， F^- 使其由无色变为红色溶液， AcO^- 变为黄色，其它阴离子无明显颜色变化。溶剂效应、 $^1\text{H NMR}$ 研究及等摩尔系列法研究均表明形成了 1:1 的氢键配合物。同时研究了 N-(2,4-二硝基苯胺基)-N'-苯基脲(DNBAUB)与阴离子间的相互作用，引入双硝基可增强受体对阴离子的亲和力。研究显示 DNBAUB-阴离子配合物的稳定常数较 NBAUB 提高，但选择性降低，支持了我们的设想。该结果为设计高选择性阴离子识别体系提供了新的思路：对于较高浓度的阴离子，采用灵敏度略低的受体对其进行识别，可提高方法的选择性。

第三节研究了联硫脲受体及阴离子配合物的光谱性质。设想通过增加受体与阴离子的氢键结合位点提高受体对阴离子结合的选择性和灵敏度。为此合成了系列联硫脲受体。N,N'-(二苯基)联硫脲(biDBTU)的吸收光谱及核磁共振谱与二苯硫脲的几乎相同，表明联硫脲中胍基两端苯基硫脲间处非共轭状态。结合阴离子后，联硫脲(biDBTU)分子的吸收光谱中产生了长波长(336nm)的电荷转移峰，而二苯硫脲中则无此现象，表明阴离子的结合启动了联硫脲

分子中的电荷转移。溶剂效应和取代基效应均证明二苯联硫脲-阴离子配合物长波长的吸收峰为电荷转移吸收峰。含硝基取代的联硫脲分子在未结合阴离子前即可产生分子内电荷转移，此类主体分子对阴离子的识别作用优于无电荷转移的受体。N-(对硝基苯基)-N'苯基联硫脲(biDBTUN)在乙腈中出现了330nm的电荷转移吸收峰，与阴离子形成配合物后，于400nm处出现新吸收峰，溶液的颜色由无色变为黄色。N,N'-二(对硝基苯基)联硫脲(biDBTUdN)对阴离子具有更为独特的识别作用，受体分子在乙腈中的最大吸收峰为382nm，对氟离子表现出极高的灵敏度和较好的选择性，肉眼可区分具有重要生理作用的阴离子如 F^- 、 $H_2PO_4^-$ 和 Cl^- 。 F^- 可使受体溶液由无色变为红色、 $H_2PO_4^-$ 变为黄色、 AcO^- 变为浅橙色、其它离子不能引起颜色变化。采用摩尔比法确定biDBTUdN与阴离子形成了1:2型阴离子配合物，紫外吸收光谱和 1H NMR研究表明biDBTUdN与阴离子形成了氢键配合物。由biDBTU、biDBTUN及biDBTUdN等分子及阴离子配合物吸收光谱的移动亦可证明电荷转移吸收峰对分子自身结构及外部环境的敏感性，是一类具有应用前景的阴离子识别受体。

第五章总结了本论文的创新性，概括为四点：(1) 将ICT荧光体引入阴离子受体，设计合成了具有双重荧光的阴离子传感器，PCET理论模型对其传感机理进行诠释。应用双重荧光特性建立了基于荧光比值法的阴离子测定方法，可有效地消除因光源的波动引起的测定误差。(2) 首次提出了光化学传感器设计体系中连接基团“NH-NH”在阴离子识别中的独特作用和意义。胺基硫脲受体对阴离子识别的选择性和灵敏度均优于硫脲受体。提出非共轭生色体系与阴离子形成氢键配合物后可增强受体分子的平面性而增强其共轭性，使传感分子经历“由非共轭至共轭”的剧烈变化，表现出更为灵敏的传感特性。(3) 将“拉平与区分”效应应用于阴离子识别受体的设计中(第四章2节)，巧妙地应用取代基效应调节受体分子对阴离子客体识别作用的灵敏度和选择性。合成的对硝基苯胺基脲类受体，通过降低受体分子脲基NH质子的酸性

削弱其与阴离子识别结合作用，使具有强氢键结合能力的氟离子和醋酸根离子表现出特异性结合。(4) 第四章第 3 节中建立了氟离子的高选择识别受体。已有的基于 $\text{-NH}\cdots\text{F}^-$ 氢键作用的氟离子结合受体多为“杯”形，一方面为保证高的 -NH 质子密度，同时提供匹配的结合空间。我们获得了具有伸展构型的双硫脲衍生物，该分子对 F^- 表现出了极高的选择性和响应灵敏度，可直接“裸眼”鉴别和检测 F^- 。

关键词

阴离子识别/传感, 分子内电荷转移, 氢键, 质子偶合电子转移, 双重荧光, 光化学传感, 硫脲, 氨基硫脲衍生物, 取代基效应

Abstract

Molecular recognition is an important research area in supramolecular chemistry. The development of anion coordination chemistry is delayed compared with neutral molecules and cations. It is therefore necessary to construct novel anion receptors. In this thesis, we constructed intramolecular charge transfer (ICT) fluorescence ionophores based on proton coupled electron transfer (PCET) model and chromophores with ground-state ICT. Several highly selective and sensitive sensors for anions were developed.

This dissertation consists of five chapters.

In Chapter 1, researches in the development of anion recognition were briefly reviewed. The coordination chemistry of anions has received little attention over the last 30 years when compared to that devoted to coordination chemistry of cations. The development of anion sensors, however, becomes a of current attention, mainly because of the understanding that anions play key roles in biology, medicine, catalysis and environmental sciences. Therefore a number of anion recognition systems have been reported. The content of this chapter includes: (1) structural characters of anions, (2) noncovalent interactions existed in anion coordination, (3) electrochemical recognition of anions, and (4) optical sensing of anions. The research proposal of this dissertation was presented according to the developments of anion recognition researches.

Chapter 2 describes synthesis and characterization by IR and ^1H NMR of the ca.40 receptors designed in this thesis for sensing for anions. These receptors include *N*-(*p*-dimethylaminobenzoyl)thiourea derivatives, *N*-(*p*-dimethylaminobenzamido)-*N'*-phenylthiourea derivatives, *N*-(*p*-nitrophenyl)-*N'*-phenylthiourea derivatives, *N*-(*p*-nitroanilino)-*N'*-phenylthiourea derivatives, *N*-(*p*-nitroanilino)-*N'*-phenylurea derivatives, and bi(*N*-phenyl)thiourea derivatives.

Anion recognition based on proton-coupled electron transfer (PCET) is established in the

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库