

高选择性比色识别碘离子的氨基硫脲类阴离子受体

林奇, 魏太保, 李艳, 秦霄萍, 张有明*

西北师范大学化学化工学院 甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070

* 通讯作者, E-mail: zhangnwnu@126.com

收稿日期: 2009-02-23; 接受日期: 2009-02-27

摘要 设计合成了一系列基于氨基硫脲的阴离子受体(M1~M4). 此类受体以氨基硫脲基团为识别位点, 以硝基苯基为信号报告基团, 其中受体M1 和M3 可在乙腈溶液中高选择性的比色识别碘离子. 在受体M1 或M3 的乙腈溶液中加入I⁻时, 溶液的颜色由浅红色变成无色, 而加入其他离子如F⁻, Cl⁻, Br⁻, AcO⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, ClO₄⁻等阴离子时, 受体溶液不会褪色. 通过紫外滴定和核磁滴定等方法研究了受体选择性比色识别碘离子的机理. 结果表明, 受体通过其氨基硫脲基团上的三个NH质子与碘离子形成的三重氢键选择性的结合碘离子. 在此过程中, 受体构型发生转变, 从而导致了颜色变化, 产生了比色识别的效果. 此类阴离子受体具有合成方法简便, 产率高, 识别效果好等优点.

关键词

阴离子受体
碘离子
比色识别
氨基硫脲

碘是人体必需的一种微量元素, 它对人的大脑功能、细胞发育、神经活性、新陈代谢和甲状腺功能等有着重要的影响. 缺碘或碘摄入过量会导致诸如甲状腺肿大、甲状腺功能减退和甲状腺机能亢进等疾病^[1-3]. 碘离子在药物合成等化学领域有着广泛的应用^[4,5]. 因此, 碘离子的分析检测是一项非常重要的工作. 常用的碘离子的检测方法有气质联用、毛细管电泳、原子吸收光谱等^[2,6]. 这些方法需要比较昂贵的仪器和比较复杂的操作. 近年来, 用合成受体比色检测阴离子的方法受到了人们的关注^[7-15]. 该方法通过利用人工受体与阴离子相互作用时产生的颜色变化定性的检测阴离子, 通过相应的测定还可以定量的检测阴离子的含量. 这种方法具有操作简便, 所需仪器简单等优点. 目前, 人们已经开发出了大量的阴离子比色受体, 其中, 很多受体能选择性比色识别碱性

较强的氟离子^[10,13]、醋酸根离子^[14,15]和亲核性很强的氰根等阴离子^[16]. 而碘离子由于其很弱的碱性和球形结构等特点, 一般的阴离子受体很难和碘离子结合从而选择性的比色识别碘离子. 目前报道的能选择性识别碘离子的合成受体很少, 而且这些受体的结构都比较复杂^[6,17,18]. 设计合成结构简单, 易于合成且对指定阴离子有选择性比色识别能力的阴离子受体是主客体阴离子识别研究的一个热点^[7]. 通常, 阴离子受体由识别位点和信号报告基团组成, 其中识别位点一般由脲/硫脲基团、胺基/酰胺基、胍基等含有NH氢键供体的结构单元提供, 信号报告基团通常是发色团^[8]. 本课题组在前面的工作中设计合成了一系列基于硫脲、酚羟基、酰胺等识别位点的阴离子受体^[12,19-25], 它们能选择性的比色识别氟离子、醋酸根、磷酸二氢根和硫酸氢根等阴离子, 但是也没有得

到可选择性比色识别碘离子的受体. 本文中, 我们设计合成了一系列基于氨基硫脲的阴离子受体, 这些受体的设计主要考虑了三个方面: (1) 采用氨基硫脲基团作为识别位点, 比常见的硫脲基团多一个NH, 也就多了一个氢键供体, 有利于更好的结合客体. (2) 采用硝基苯基作为信号报告基团, 可使受体具备比色识别能力, 且结构简单. (3) 设计的受体合成方法简单, 便于应用. 这些受体中, **M1** 和**M3** 能在乙腈溶液中选择性的比色识别碘离子, 而且**M1** 对碘离子的络合稳定常数 K_s 高达 8.06×10^5 . 另外, 硫脲衍生物是一种常见的阴离子受体, 通常情况下可选择性的识别醋酸根等Y型阴离子或氟离子等碱性较强的阴离子^[26,27]. 根据我们掌握的情况, 尚未见用硫脲类受体选择性比色识别碘离子的报道. 因此, 本文报道的这类基于氨基硫脲的受体是对硫脲类阴离子受体的一个新的拓展.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

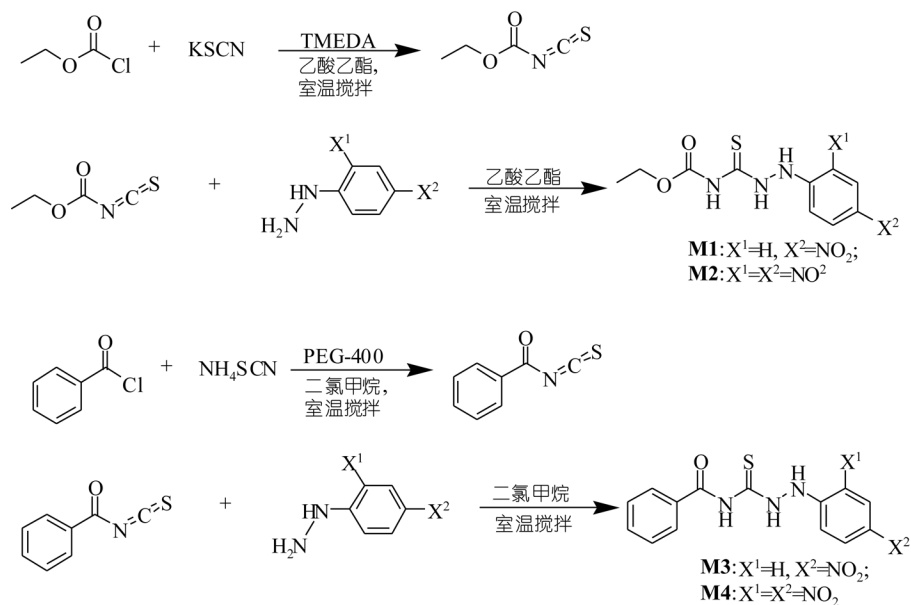
^1H NMR使用Mercury-400BB型核磁共振仪测定, TMS为内标. 元素分析使用Flash EA 1112 型元素分析仪测定; IR使用Digilab FTS-3000 FT-IR型红外光

谱仪(KBr 压片)测定; 熔点使用 X-4 数字显示显微熔点测定仪(温度计未校正)测定; 紫外光谱使用岛津 UV-2550 紫外-可见吸收光谱仪(1 cm 石英液池)测定.

四丁基铵盐购自 Aldrich 公司, 均为分析纯, 直接使用. 其他试剂均为市售分析纯.

1.2 受体 1-硝基苯基-4-取代酰基氨基硫脲 (**M1**-**M4**)的合成

受体 **M1**~**M4** 的合成路线见式 1. 将 10 mmol 的氯甲酸乙酯溶解到 20 mL 乙酸乙酯中, 加入 12 mmol 硫氰酸钾, 0.1 mL *N,N,N',N'*-四甲基乙二胺 (TMEDA)为催化剂, 在室温搅拌反应 5 h. 过滤, 除去无机盐, 得到中间体乙氧羰基异硫氰酸酯的溶液. 在此溶液中加入 9.5 mmol 4-硝基苯肼. 室温搅拌反应 5 h, 生成沉淀. 减压蒸除大部分溶剂, 室温下静置 3 h, 将析出的沉淀过滤, 用无水乙醇重结晶, 得到产物 **M1** 的结晶. 受体 **M2** 的合成方法与 **M1** 类似. 将 10 mmol 苯甲酰氯溶解到 20 mL 二氯甲烷中, 加入 12 mmol 硫氰酸铵, 0.1 mL 聚乙二醇-400(PEG-400)为催化剂, 室温搅拌反应 5 h. 过滤, 除去无机盐, 得到中间体苯甲酰基异硫氰酸酯的溶液. 在此溶液中加入 9.5 mmol 4-硝基苯肼, 室温搅拌反应 5 h, 生成沉淀.



式 1 **M1**~**M4** 的合成路线

减压蒸除大部分溶剂, 室温下静置 3 h, 将析出的沉淀过滤, 用无水乙腈重结晶, 得到产物 **M3** 的结晶. 受体 **M4** 的合成方法与 **M3** 类似.

M1: 产率: 89.7%; m.p. 168~170 °C; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ 11.32 (s, 1H, NH), 11.24 (s, 1H, NH), 9.46 (s, 1H, NH), 8.08 (d, $J = 9.2$, 2H, ArH), 6.79 (q, $J = 7.2$, 2H, ArH), 4.20 (q, $J = 7.2$, 2H, CH_2), 1.27 (t, 3H, CH_3); IR (KBr, cm^{-1}) ν : 3437(mb, N-H), 3284(s, N-H), 3165(m, N-H), 1705 (s, C=O), 1600 (s, C=C), 1515 (s, C=C), 1208(s, C=S); 元素分析理论值 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$: C, 42.25; H, 4.25; N, 19.71; 实测值: C, 42.31; H, 4.16; N, 19.87.

M2: 产率: 96.5%; m.p. 208~210 °C; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ 11.49 (s, 2H, NH), 10.44 (s, 1H, NH), 8.88 (s, 1H, ArH), 8.37~8.33 (m, 1H, ArH), 7.22~7.19 (m, 1H, ArH), 4.22 (q, $J = 7.2$, 2H, CH_2), 1.27 (t, 3H, CH_3); IR (KBr, cm^{-1}) ν : 3444(mb, N-H), 3309(m, N-H), 3188(s, N-H), 1736 (s, C=O), 1618 (s, C=C), 1596 (s, C=C), 1555 (s, C=C), 1510 (s, C=C), 1216(s, C=S); 元素分析理论值 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}$: C, 36.47; H, 3.37; N, 21.27; 实测值: C, 36.51; H, 3.65; N, 21.54.

M3: 产率: 95.7%; m.p. 199~201 °C; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ 12.02 (s, 2H, NH), 9.77 (s, 1H, NH), 8.11~6.93 (m, 9H, ArH); IR (KBr, cm^{-1}) ν : 3444(mb, N-H), 3310(m, N-H), 3235(m, N-H), 1678 (s, C=O), 1601 (s, C=C), 1525 (s, C=C), 1474 (s, C=C), 1276(s, C=S); 元素分析理论值 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$: C, 53.16; H, 3.82; N, 17.71; 实测值: C, 53.37; H, 3.65; N, 17.59.

M4: 产率: 85.4%; m.p. 216~219 °C; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ 11.82 (s, 2H, NH), 10.61 (s, 1H, NH), 8.90 (s, 1H, ArH), 8.40~7.31 (m, 7H, ArH); IR (KBr, cm^{-1}) ν : 3367(m, N-H), 3265(m, N-H), 3139(m, N-H), 1682 (s, C=O), 1618 (s, C=C), 1596 (s, C=C), 1490 (s, C=C), 1275(s, C=S); 元素分析理论值 $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}$: C, 46.54; H, 3.07; N, 19.38; 实测值: C, 46.83; H, 3.28; N, 19.27.

2 结果和讨论

2.1 受体的合成

受体**M1**~**M4**通过异硫氰酸酯与硝基取代的苯肼的亲核加成反应制备. 其中中间体异硫氰酸酯的合成是关键步骤. 本文涉及乙氧羰基异硫氰酸酯和苯

甲酰基异硫氰酸酯两种中间体. 其中乙氧羰基异硫氰酸酯通过氯甲酸乙酯与硫氰酸钾的反应制备. 由于氯甲酸乙酯中的氯甲酰基(可看作酰氯基)的活性较低, 很难与硫氰酸钾反应, 因此, 本文采用了 *N,N,N',N'*-四甲基乙二胺(TMEDA)做催化剂, 该催化剂可提高氯甲酰基团中酰氯的活性^[28]. 在该催化剂的作用下, 高产率的合成了乙氧羰基异硫氰酸酯及目标产物**M1**和**M2**. 苯甲酰基异硫氰酸酯通过苯甲酰氯和硫氰酸铵的反应制备, 该反应在二氯甲烷中为固液两相反应, 因此采用了聚乙二醇-400(PEG-400)为相转移催化剂, 高产率的合成了中间体苯甲酰基异硫氰酸酯及目标产物**M3**和**M4**. 值得一提的是, 这些反应都在室温下进行, 且中间体异硫氰酸酯不需分离, 直接和硝基苯肼反应生成产物, 所以这些受体的合成简便易行, 且产率很高.

2.2 受体的阴离子识别性能

2.2.1 受体的阴离子比色识别性能研究

分别移取 1.00 mL 受体**M1**~**M4** 的乙腈溶液 ($2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 于一系列 10 mL 比色管中. 分别加入 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- 和 ClO_4^- 的四丁基铵盐的乙腈溶液 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 1.00 mL, 用乙腈稀释至刻度, 此时受体浓度为 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 阴离子浓度为受体浓度的 50 倍, 混合均匀后放置片刻, 观察各个受体对阴离子的响应. 如图 1 所示, 当在受体**M1**或**M3**的乙腈溶液中分别加入上述阴离子溶液时, I^- 的加入使受体颜色由浅橙黄色褪色至无色; F^- , CH_3COO^- , HSO_4^- 和 H_2PO_4^- 的加入使受体溶液的颜色略微加深; 加入 Cl^- , Br^- 和 ClO_4^- 时, 受体颜色基本不变. 因此, 受体**M1**和**M3**在乙腈溶液中对碘离子有选择性比色识别能力, 受体**M2**和**M4**的乙腈溶液对上述阴离子无明显响应.

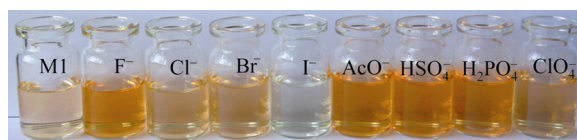


图 1 受体**M1**的乙腈溶液 ($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中加入各种阴离子 (50 eqv) 时的颜色变化

从左到右: **M1**, **M1**+ F^- , **M1**+ Cl^- , **M1**+ Br^- , **M1**+ I^- , **M1**+ AcO^- , **M1**+ HSO_4^- , **M1**+ H_2PO_4^- , **M1**+ ClO_4^-

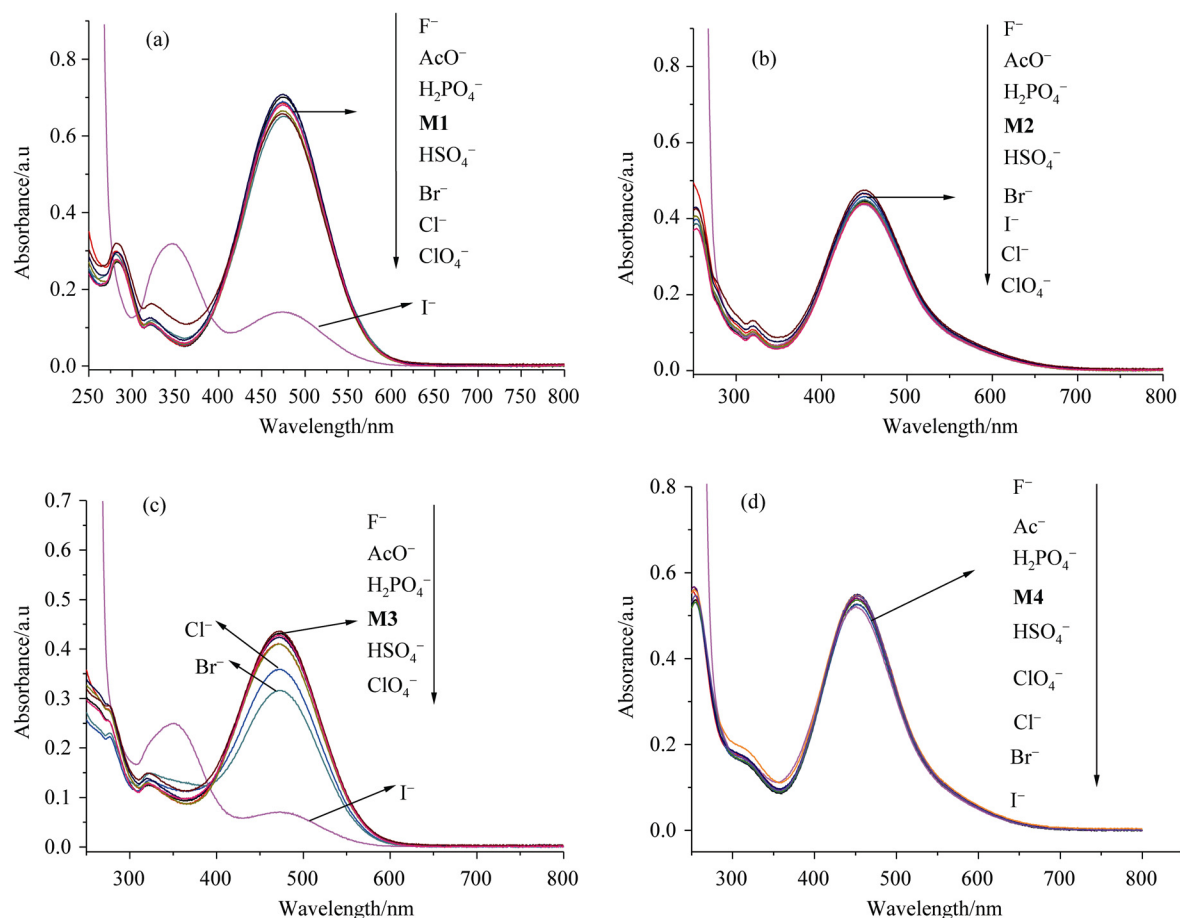


图 2 受体M1-M4(a-d)在乙腈溶液中($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)与各种阴离子(50 eqv)相互作用时的UV-vis光谱图

2.2.2 受体与阴离子作用的紫外-可见(UV-vis)光谱

分别测上述受体的乙腈溶液和受体与不同阴离子的混合溶液的UV-vis光谱,如图2(a)所示,在UV-vis光谱中,受体M1在475 nm处有最大吸收峰,当受体M1中分别加入 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- 和 ClO_4^- 的四丁基铵盐溶液时,只有碘离子的加入使受体在475 nm处的吸收峰显著降低而350 nm处出现新的中等强度吸收峰,其他阴离子对受体的吸收峰无明显影响。M3(图2(c))对阴离子有和M1类似的识别能力。同样的条件下,上述阴离子的加入对受体M2(图2(b))和M4(图2(d))的UV-vis光谱无显著影响。因此,受体M1和M3对碘离子有选择性识别能力,而受体M2和M4对阴离子无识别能力。

2.2.3 受体的紫外滴定

为了进一步考察受体对碘离子的结合能力,我们做了受体M1和M3与碘离子作用的Job曲线(见图3(a))。结果表明,受体M1和M3分别与碘离子形成1:1的络合物。我们通过紫外滴定法测定了受体M1和M3分别结合碘离子的络合常数(K_s),根据最小二乘法非线性曲线拟合(见图3(b))^[29],M1络合碘离子的 K_s 为 8.06×10^5 ,M3络合碘离子的 K_s 为 9.49×10^3 。由此可见,虽然M1~M4都为结构相似的氨基硫脲衍生物,但是它们对阴离子的识别能力有显著的不同:受体M1和M3可选择性比色识别碘离子,而受体M2和M4则不能;另外,受体M1对碘离子的结合能力显著的强于受体M3。这些现象只能通过受体与阴离子相互作用的识别机理解释。

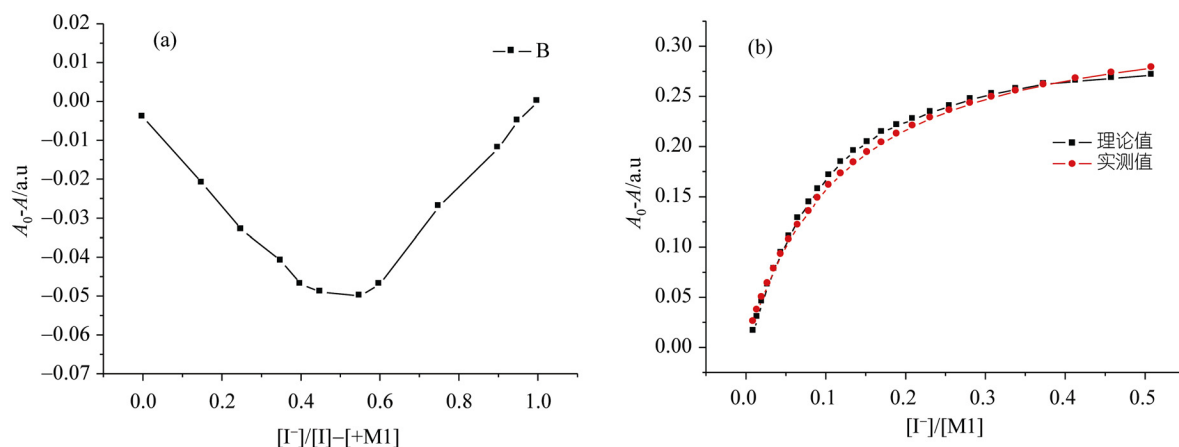


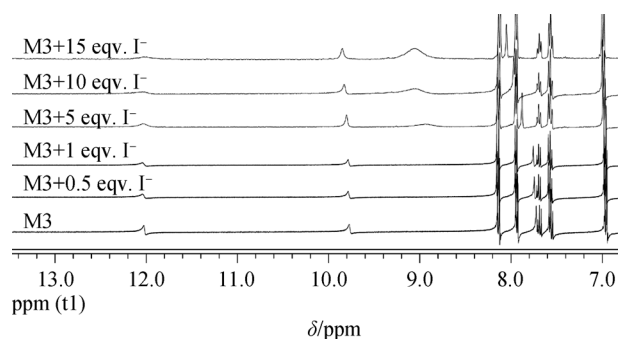
图 3

(a) 受体 M1 与碘离子作用的 Job 曲线; (b) 碘离子对受体 M1 的紫外滴定, 在 475 nm 处的曲线拟合

2.3 识别机理

为了研究受体与阴离子相互作用的识别机理, 我们做了阴离子对受体的核磁滴定. 以 **M3** 为例, 配制 0.5 mL 2.5 mmol·L⁻¹的**M3**的CD₃CN溶液, 置于核磁管中, 首先做**M3**的氢谱, 然后向其中用微量进样器滴加四丁基碘化铵的CD₃CN溶液, 采用累积进样法, 使客体阴离子浓度从主体的 0.5 倍逐次滴加到 15 倍, 每滴加一次充分摇匀后做一次氢谱. 结果如图 4 所示, 在受体**M3**的¹H NMR中, 由于**M3**分子中氨基硫脲基团的NH^b质子与酰基上的氧原子形成了如图 5 所示的六元环状的N-H^b…O分子内氢键, N-H^b质子发生了很强的低场位移^[30,31], 它与NH^c质子出峰位置重叠, 出现在了 12.02 ppm处; 而NH^a出现在 9.77 ppm处. 随着碘离子的加入, NH^a质子和NH^c质子产生了低场位移, 当碘离子浓度达到受体浓度的 15 倍时, NH^a质子和NH^c质子的出峰位置分别位移到了 9.85 和 12.03 ppm. 这说明碘离子分别与NH^a质子和NH^c质子形成了如图 5 所示的N-H^a…I⁻和N-H^c…I⁻分子间氢键. 另外, 随着碘离子的加入, 12.02 ppm 处的质子峰的峰面积逐渐减小, 与此同时, 在 9.06 ppm 处又出现了一个新的质子峰. 这说明当碘离子分别与NH^a和NH^c形成N-H^a…I⁻和N-H^c…I⁻分子间氢键后, 在这两个氢键的诱导下, 受体分子发生了图 5 所示的构型转化, 受体分子内的N-H^b…O分子内氢键断裂, 导致N-H^b质子向高场位移, 在 9.06 ppm处形成了新

峰, 同时其在 12.02 ppm 处的出峰消失, 导致 12.02 ppm处的峰面积减小. 这种构型转化导致受体分子的六元环状的分子内氢键断裂、分子的共轭效应减小、C=O 键的极性增强, 这导致受体的 UV-vis 光谱发生蓝移, 475 nm 处的吸收峰显著降低而在 350 出现较强的新吸收峰, 从而使受体溶液褪色, 产生了比色识别的效果. 受体**M2**和**M4**的NH^b也形成了如图 5 所示的N-H^b…O分子内氢键. 同时, 它们的NH^a的质子的出峰位置分别在 10.44 和 10.61 ppm处, 这与**M1**和**M3**的NH^a的出峰位置(9.46 和 9.77)相比发生了显著的低场偏移. 这说明**M2**和**M4**的NH^a与苯环邻硝基上的氧原子形成了如图 5 所示的N-H^a…O分子内氢键. 这样, 碘离子无法和NH^a形成氢键, 从而导致受体**M2**和**M4**不能和碘离子通过形成分子间氢键而结合, 因此受体**M2**和**M4**不能识别碘离子. 另外, 受体

图 4 受体**M3**在CD₃CN中的¹H NMR滴定图

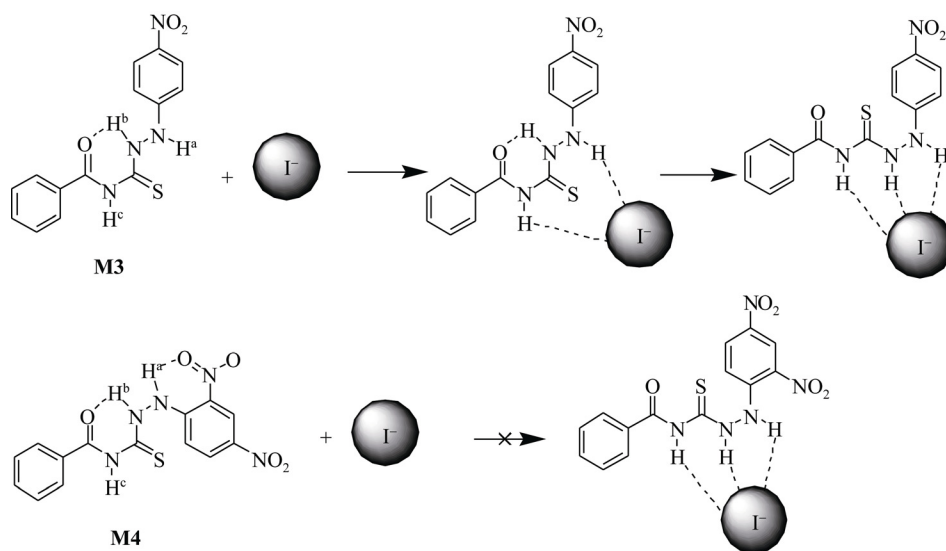


图5 受体与碘离子作用的可能机理

M1 结合碘离子的能力比 **M3** 强, 可能是由于 **M3** 中氨基硫脲上连接的苯环的空间位阻大于 **M1** 所连接的乙氧基, 这样, **M1** 比 **M3** 更容易和碘离子结合, 所以 **M1** 结合碘离子的能力比 **M3** 强。

从上述识别过程的探讨可知, 受体 **M1** 或 **M3** 选择性识别碘离子的先决条件是 **M1** 或 **M3** 的 NH^a 和 NH^b 先跟碘离子同时形成双重氢键。这样, 才能使 **M1** 或 **M3** 的分子构型发生转变从而形成更牢固的三重分子间氢键。同时, 由于分子构型变化导致了受体颜色的变化, 从而实现了碘离子的比色识别^[32]。然而, **M1** 或 **M3** 的 NH^a 和 NH^b 同时和一个氢键受体原子(或单原子阴离子)形成二重氢键的条件是氢键受体原子的半径必须足够大, 这样该氢键受体原子才能同时与 NH^a 和 NH^b 形成稳定的二重氢键。否则, 若氢键受体原子的半径较小, 则该原子只能和 NH^a 或 NH^b 中的一个质子形成单一的氢键, 这样, 就不会导致受体构型的变化, 从而不能产生比色识别的效果。从构型上看, NH^a 和 NH^b 这两个质子的距离比较大, 在常见的原子和单原子阴离子中, 碘离子的半径最大, 它的半径大小正好能满足与 NH^a 和 NH^b 形成上述二重氢键的条件。因此, 受体 **M1** 或 **M3** 能选择性的识别碘离子。另外, 普通的硫脲类受体很难识别碘离子^[26,27], 可能因为硫脲的那两个 NH 质子距离较近, 和碘离子不匹配。另外, 碘离子半径大, 电负性小,

若只和硫脲形成单重氢键, 则结合能力太弱。所以, 普通硫脲只能识别醋酸根, 氟离子等碱性强的阴离子。

2.4 受体的识别效果和特点

从上述识别机理可知, 受体 **M1** 或 **M3** 对碘离子的选择性识别是建立在受体构型与碘离子相匹配的基础之上的。一般情况下, 要使受体与碘离子这种球形阴离子相匹配, 受体需要采用较复杂的环状或碗状或钳形构型。比如 Otto 等报道的能结合碘离子的受体是一种环状的多肽^[33]; Jang 等报道的能选择性识别碘离子的荧光受体是一种基于苯并咪唑的三足碗状构型的受体^[18]; Kang 等报道的能选择性识别碘离子的荧光受体是一种基于咪唑阳离子的钳形受体^[34]。这些受体结构复杂, 比较难于合成。而本文报道的受体 **M1** 和 **M3** 是一种结构简单的氨基硫脲, 这些化合物很容易合成。虽然 **M1** 和 **M3** 的结构很简单, 但是它们对碘离子的选择性比色识别效果都很好, 而且结合能力也很强。

3 结论

设计合成了能在乙腈溶液中选择性比色识别碘离子的氨基硫脲类受体 **M1** 和 **M3**。这两个受体对碘离子的选择性识别是建立在碘离子的半径与受体分子构型相匹配的基础上的。受体分子通过其氨基硫脲基团上的三个 NH 质子与碘离子形成的三重氢键

选择性的结合碘离子; 在此过程中, 受体构型发生转变, 受体分子的共轭效应减小, 从而导致了受体溶液颜色变化, 产生了比色识别的效果. 总之, 我们设计

合成并筛选出的受体 **M1** 和 **M3** 是一种易于合成制备, 且对碘离子选择性好, 结合能力强的受体, 具有较好的应用前景.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(批准号: 20671077)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 滕卫平, 滕晓春. 碘与甲状腺疾病的研究进展. 中国实用内科杂志, 2006, 26(20): 1569—1573
- 2 Xie Z, Zhao J. Reverse flow injection spectrophotometric determination of iodate and iodide in table salt. *Talanta*, 2004, 63: 339—343 [\[DOI\]](#)
- 3 王琨. 碘缺乏与碘过量对甲状腺功能的影响及其调控机制的研究. 博士学位论文. 天津: 天津医科大学, 2007. 1—15
- 4 王健, 吴昊, 黄承志. 碘对金纳米棒的融合作用及其在四环素类抗菌素分析测定中的应用. 中国科学 B 辑: 化学, 2008, 38(10): 929—937
- 5 王宏社, 苗建英, 赵立芳. 碘作为催化剂在有机合成中的应用. *有机化学*, 2005, 25(06): 615—618
- 6 Singh A K, Mehtab S. Polymeric membrane sensors based on Cd(II) Schiff base complexes for selective iodide determination in environmental and medicinal samples. *Talanta*, 2008, 74: 806—814 [\[DOI\]](#)
- 7 Caltagirone C, Gale P A. Anion receptor chemistry: highlights from 2007. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(2): 520—563 [\[DOI\]](#)
- 8 Martínez-Mañez R, Sacenón F. Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. *Chem Rev*, 2003, 103(11): 4419—4476 [\[DOI\]](#)
- 9 Chen C-Y, Lin T-P, Chen C-K, Lin S-C, Tseng M-C, Wen Y-S, Sun S-S. New chromogenic and fluorescent probes for anion detection: formation of a [2+2] supramolecular complex on addition of fluoride with positive homotropic cooperativity. *J Org Chem*, 2008, 73(3): 900—911 [\[DOI\]](#)
- 10 Han F, Bao Y, Yang Z, Fyles T M, Zhao J, Peng X, Fan J, Wu Y, Sun S. Simple bithiocarbonohydrazones as sensitive, selective, colorimetric, and switch-on fluorescent chemosensors for fluoride anions. *Chem Eur J*, 2007, 13: 2880—2892 [\[DOI\]](#)
- 11 Maeda H, Haketa Y, Nakanishi T. Aryl-substituted C₃-bridged oligopyrroles as anion receptors for formation of supramolecular organogels. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(44): 13661—13674 [\[DOI\]](#)
- 12 魏太保, 王军, 张有明. 偶氮水杨醛Schiff碱在含水介质中对HSO₄⁻离子的识别. 中国科学B辑: 化学, 2008, 38(10): 929—937
- 13 Yoo J, Kim M-S, Hong S-J, Sessler J L, Lee C-H. Selective sensing of anions with calyx [4] pyrroles strapped with chromogenic dipyrrolylquinoxalines. *J Org Chem*, 2009, 74 (3): 1065—1069 [\[DOI\]](#)
- 14 Yu X, Lin H, Cai Z, Lin H. Color responses of novel receptors for AcO⁻ and a test paper for AcO⁻ in pure aqueous solution. *Tetrahedron Lett*, 2007, 48: 8615—8618 [\[DOI\]](#)
- 15 Shao J, Lin H, Yu M, Cai Z, Lin H. Study on acetate ion recognition and sensing in aqueous media using a novel and simple colorimetric sensor and its analytical application. *Talanta*, 2008, 75: 551—555 [\[DOI\]](#)
- 16 Ekmekci Z, Yilmaz M D, Akkaya E U. A monostyryl-boradiazaindacene (BODIPY) derivative as colorimetric and fluorescent probe for cyanide ions. *Org Lett*, 2008, 10 (3): 461—464 [\[DOI\]](#)
- 17 Rastegarzadeh S, Pourreza N, Saecedi I. An optical redox chemical sensor for determination of iodide. *Talanta*, 2009, 77: 1032—1036 [\[DOI\]](#)
- 18 Singh N, Jang D O. Benzimidazole-based tripodal receptor: Highly selective fluorescent chemosensor for iodide in aqueous solution. *Org Lett*, 2007, 9(10): 1991—1994 [\[DOI\]](#)
- 19 Zhang Y-M, Qin J-D, Lin Q, Wei T-B. Convenient synthesis and anion recognition properties of *N*-fluorobenzoyl-*N'*-phenylthioureas in water-containing media. *J Fluorine Chem*, 2006, 127: 1222—1227 [\[DOI\]](#)
- 20 Wei W, Zhang Y-M, Wei T-B. Synthesis and anion recognition of novel molecular tweezer receptor based on carbonyl thiosemicarbazide for fluoride ions. *Chin J Chem*, 2008, 26(10): 1935—1938 [\[DOI\]](#)
- 21 Zhang Y-M, Wang D-Dn, Lin Q, Wei T-B. Synthesis and anion recognition properties of thiosemicarbazone based on molecular tweezers. *Phosph, Sulfr Silicon Related Elem*, 2008, 183: 44—55 [\[DOI\]](#)

- 22 Zhou Y-Q, Wei T-B, Zhang Y-M. Synthesis of thiosemicarbazone derivatives of benzo-15-crown-5 and their anion recognition properties. *Phosph, Sulfr Silicon Related Elem*, 2008, 183: 1478—1488[DOI]
- 23 张有明, 任海鲜, 魏太保. 间苯二甲醛缩双芳氨基硫脲的合成及阴离子识别研究. *高等学校化学学报*, 2006, 27(11): 2079—2083
- 24 魏太保, 王军, 张有明. 人工合成受体的阴离子识别研究(IV) 含有酚羟基化合物的设计合成及阴离子识别研究. *无机化学学报*, 2006, 22(12): 2212—2216
- 25 张有明, 徐维霞, 周艳青, 姚虹, 魏太保. 缩氨基硫脲衍生物受体的合成及阴离子识别研究. *化学学报*, 2006, 64(1): 79—84
- 26 吴芳英, 温珍昌, 江云宝. 硫脲类阴离子受体的研究进展. *化学进展*, 2004, 16(5): 776—784
- 27 Liu W-X, Jiang Y-B. Intramolecular hydrogen bonding and anion binding of *N*-benzamido-*N'*-benzoylthioureas. *J Org Chem*, 2008, 73: 1124—1127[DOI]
- 28 Wei T B, Lin Q, Zhang Y-M, Wang H. Efficient and novel synthesis of *N*-aryl *N'*-ethoxycarbonylthiourea and arene-bisethoxycarbonylthiourea derivatives catalyzed by TMEDA. *Synth Commun*, 2004, 34(12), 2205—2213[DOI]
- 29 Valeur B, Pouget J, Bouson J, Kaschke M, Ernsting N P. Tuning of photoinduced energy transfer in a bichromophoric coumarin supermolecule by cation binding. *J Phys Chem*, 1992, 96: 6545—6549[DOI]
- 30 林奇, 魏太保, 姚虹, 张有明. *N*-乙氧羰基-*N'*-取代芳基硫脲晶体中的弱相互作用及超分子结构研究. *化学学报*, 2007, 65(02): 159—164
- 31 王积涛, 袁耀锋. 酰基硫脲分子内氢键与取代基效应的定量关系. *高等学校化学学报*, 1995, 16(8): 1233—1236
- 32 Kovbasyuk L, Krämer R. Allosteric supramolecular receptors and catalysts. *Chem Rev*, 2004, 104: 3161—3187[DOI]
- 33 Rodriguez-Docampo Z, Pascu S I, Kubik S, Otto S. Noncovalent interactions within a synthetic receptor can reinforce guest binding. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(34): 11206—11210[DOI]
- 34 Kim H, Kang J. Iodide selective fluorescent anion receptor with two methylene bridged bis-imidazolium rings on naphthalene. *Tetrahedron Lett*, 2005, 46: 5443—5445[DOI]

Highly selective colorimetric iodide receptors based on thiosemicarbazides

LIN Qi, WEI TaiBao, LI Yan, QIN XiaoPing, ZHANG YouMing*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

Abstract: A series of simple and highly selective colorimetric iodide receptors (**M1—M4**) bearing thiosemicarbazide moiety as recognition site and nitro moiety as signal group were synthesized. In CH₃CN solutions, sensors **M1** and **M3** showed colorimetric single selectivity for I⁻. When I⁻ was added to their solutions, dramatic color changes from pink to colorlessness were observed. Yet other anions such as F⁻, Cl⁻, Br⁻, AcO⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻ and ClO₄⁻ couldn't cause any distinct color change. The recognition mechanism of the receptor toward various anions was evaluated in CH₃CN solution by UV-vis and ¹H NMR. The receptors selectively recognize iodide through the three hydrogen bonds formed by the NH groups of the thiosemicarbazide moiety. When these hydrogen bonds formed, the conformation of the receptor changed, which led to the color changes of receptor. These kinds of receptors not only easy to synthesized but have high selectivity and affinity for iodide.

Keywords: anion receptor, iodide anion, colorimetric recognition, thiosemicarbazides