

学校编号：10384

分类号：

密级：

学 号：B200025007 UDC：

厦门大学理学博士学位论文

含氮、硫杂环化合物的合成及其超分子化学研究

钟惠萍

指导教师姓名： 黄 荣 彬 教 授
 龙 腊 生 副 教 授
申请学位级别： 博 士
专 业 名 称： 无 机 化 学
论文提交日期： 2004 年 7 月
论文答辩时间： 2004 年 8 月
学位授予单位： 厦 门 大 学
学位授予日期： 2004 年 月

答辩委员会主席：_____

评 阅 人：_____

二零零四年七月



**Synthesis and Supramolecular
Chemistry of Nitrogen- and Sulfur- Containing
Heterocyclic compounds**

*A dissertation submitted in partial fulfillment of
the requirements for the degree
doctor of Philosophy*

by

Huiping Zhong

Supervised by Prof. Rongbin Huang & Prof. Lasheng Long

Department of Chemistry,
Xiamen University, P. R. China

July, 2004

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

2004年7月 日

目 录

摘 要	
Abstract	
第一章 绪 论	1
1.1 超分子化学简介	1
1.2 分子间相互作用力	3
1.3 超价键和超价化合物	9
1.4 金属 - 金属相互作用	12
1.5 同质多晶现象	16
1.6 光致变色现象	18
1.7 本论文工作设想及主要内容	21
参考文献	22
第二章 具 N-S-N 超价键化合物的合成及超分子化学研究	29
2.1 引言	29
2.2 实验部分	30
2.2.1 试剂及仪器方法	30
2.2.2 合成与表征	31
2.3 实验结果	33
2.3.1 配合物[H(PTP)][ClO ₄]的晶体结构(), 1	33
2.3.2 配合物[H(PTP)][ClO ₄]的晶体结构(), 2	35
2.3.3 配合物[H(PTP)][ClO ₄]·H ₂ O 的晶体结构, 3	38
2.3.4 配合物[Cu(PTP) ₂ (NO ₃) ₂]的晶体结构, 4	40
2.3.5 配合物[Cu ₂ (μ-O)(PTP) ₄ (NO ₃) ₂]·4H ₂ O 的晶体结构, 5	42
2.3.6 配合物[Zn(PTP) ₂ (H ₂ O) ₄][NO ₃] ₂ 的晶体结构, 6	43
2.3.7 配合物[Cd(PTP) ₂ (H ₂ O) ₄][NO ₃] ₂ 的晶体结构, 7	46
2.4 讨论	47
2.5 小结	51
参考文献	51

第三章 双核银配合物的合成、结构及性质	53
3.1 引言	53
3.2 实验部分	54
3.2.1 试剂及仪器方法	54
3.2.2 合成与表征	54
3.3 结果与讨论	55
3.3.1 晶体结构分析	55
3.3.2 电子吸收及发光性质	67
3.4 小结	71
参考文献	72
第四章 喹啉酮衍生物的合成及超分子化学研究	74
4.1 引言	74
4.2 实验部分	74
4.2.1 试剂及仪器方法	74
4.2.2 合成与表征	75
4.3 AHQT 的两种同质多晶体的结构与性质	76
4.3.1 晶体结构分析	76
4.3.2 紫外-可见光谱分析	83
4.3.3 红外光谱分析	83
4.3.4 荧光光谱分析	84
4.4 AHQT 的光致变色性质	85
4.4.1 紫外-可见光谱及荧光光谱分析	85
4.4.2 光致变色反应动力学	87
4.4.3 ^1H 核磁共振谱分析	88
4.4.4 光致变色机理探讨	89
4.5 AHQT 的阴离子识别作用	90
4.5.1 荧光光谱的变化	90
4.5.2 吸收光谱的变化	92
4.5.3 ^1H 核磁共振谱分析	94
4.5.4 阴离子识别作用方式探讨	95

4.6	AMQDO 的结构与性质	96
4.6.1	晶体结构分析, 14	96
4.6.2	^1H 核磁共振谱分析	99
4.6.3	荧光光谱和吸收光谱分析	100
4.6.4	PH 值对荧光光谱和吸收光谱的影响	101
4.7	AMMQT 的结构与性质	102
4.7.1	AMMQT 的晶体结构分析, 15	102
4.7.2	荧光光谱和吸收光谱分析	104
4.8	小结	105
	参考文献	106
第五章 其他含氮、硫杂环化合物的合成及结构		107
5.1	引言	107
5.2	实验部分	107
5.2.1	试剂及仪器方法	107
5.2.2	合成与表征	107
5.3	结果与讨论	110
5.3.1	间苯二胺与二硫化碳的反应	110
5.3.2	ABTT 的晶体结构, 16	112
5.3.3	ABTDT 的晶体结构和光化学性质, 17	114
5.3.3	AAQDT 的晶体结构, 18	117
5.3.4	TBT 的晶体结构, 19	119
5.4	小结	122
	参考文献	123
	附录一 晶体结构参数	124
	附录二 AHQT 在其他溶剂中的光致变色行为	141
	附录三 其他阴离子对 A-UV 荧光光谱和吸收光谱的影响	143
	攻读博士期间发表的文章	145
	致谢	146

Table of Contents

Abstract in Chinese	1
Abstract in English	1
Chapter Introduction	1
1.1 Brief Introduction of Supramolecular Chemistry	1
1.2 Intermolecular Interactions	3
1.3 Hypervalent Bond and Hypervalent molecule	9
1.4 Metal-Metal Interaction	12
1.5 Polymorphism	16
1.6 Photochromism	18
1.7 Objectives and Contents of This Dissertation	21
References	22
Chapter Synthesis and Supramolecular Chemistry of Hypervalent Molecule With N-S-N hypervalent Bond	29
2.1 Introduction	29
2.2 Experiment	30
2.2.1 Reagents and Instruments	30
2.2.2 Synthesis and Characterization	31
2.3 Results	33
2.3.1 Crystal Structure of Complex [H(PTP)][ClO₄] () , 1	33
2.3.2 Crystal Structure of Complex [H(PTP)][ClO₄] () , 2	35
2.3.3 Crystal Structure of Complex [H(PTP)][ClO₄]•H₂O , 3	38
2.3.4 Crystal Structure of Complex [Cu(PTP)₂(NO₃)₂] , 4	40
2.3.5 Crystal Structure of Complex [Cu₂(μ-O)(PTP)₄(NO₃)₂]•4H₂O , 5	42
2.3.6 Crystal Structure of Complex [Zn(PTP)₂(H₂O)₄][NO₃]₂ , 6	43
2.3.7 Crystal Structure of Complex [Cd(PTP)₂(H₂O)₄][NO₃]₂ , 7	46
2.4 Discussions	47
2.5 Conclusions	51
References	51

Chapter	Synthesis, Structures and properties of four binuclear silver(I) complexes	53
3.1	Introduction	53
3.2	Experiment	54
3.2.1	Reagents and Instruments	54
3.2.2	Synthesis and Characterization	54
3.3	Results and Discussion	55
3.3.1	Crystal Structure Analysis	55
3.3.2	Absorption and Fluorescence Properties	67
3.4	Conclusions	71
	References	72
Chapter	Synthesis and Supramolecular Chemistry of Derivatives of Quinazoline	74
4.1	Introduction	74
4.2	Experiment	74
4.2.1	Reagents and Instruments	74
4.2.2	Synthesis and Characterization	75
4.3	Structure and Properties of Two Polymorphs of AHQT	76
4.3.1	Crystal Structure Analysis	76
4.3.2	UV-vis Absorption Analysis	83
4.3.3	IR Analysis	83
4.3.4	Fluorescence Analysis	84
4.4	Photochromism of AHQT	85
4.4.1	UV-vis Absorption and Fluorescence Analysis	85
4.4.2	Dynamics of Photochromism	87
4.4.3	¹ H NMR Analysis	88
4.4.4	Mechanism of Photochromism	89
4.5	Anion Recognition properties of AHQT	90
4.5.1	Fluorescence Analysis	90
4.5.2	UV-vis Absorption Analysis	92
4.5.3	¹ H NMR Analysis	94
4.5.4	Mode of Anion Recognition	95

4.6 Structure and Properties of AMQDO	96
4.6.1 Crystal Structure Analysis , 14	96
4.6.2 ¹ H NMR Analysis	99
4.6.3 Fluorescence and UV-vis Absorption Analysis	100
4.6.4 Influence of PH to the Fluorescence and UV-vis Spectra	101
4.7 Structure and Properties of AMMQT	102
4.7.1 Crystal Structure Analysis , 15	102
4.7.2 Fluorescence and UV-vis Absorption Analysis	104
4.8 Conclusions	105
References	106
Chapter Synthesis and Structures of Other Nitrogen- and Sulfur- Containing Heterocyclic Compounds	107
5.1 Introduction	107
5.2 Experiment	107
5.2.1 Reagents and Instruments	107
5.2.2 Synthesis and Characterization	107
5.3 Results and Discussions	110
5.3.1 Reaction of <i>m</i> -Phenylenediamine and Carbon Disulfide	110
5.3.2 Crystal Structure of ABTT , 16	112
5.3.3 Crystal Structure and Photochemistry of ABTDT , 17	114
5.3.3 Crystal Structure of AAQDT , 18	117
5.3.4 Crystal Structure of TBT , 19	119
5.4 Conclusions	122
References	123
Appendix Parameters of Crystal Structures	124
Appendix Photochromism of AHQT in Other Solvents	141
Appendix Influence of Other Anions to the Fluorescence and UV-vis Properties of A-UV	143
Publications List During Ph.D. Study	145
Acknowledgements	146

摘 要

超分子化学是一门新兴科学，是当前的研究热点之一。含氮、硫杂环化合物中的氮、硫是很好的配位原子，可用于组装许多具有新颖结构和特殊功能的超分子配合物，因此是研究生物配体以及超分子化学的优良模型。本论文通过溶液法以及溶剂热法合成了一些硫氮杂环化合物，并采用多种研究方法和实验手段，对超价键、金属-金属相互作用、同质多晶现象、光致变色反应以及阴离子识别作用等现象进行了研究。本论文的主要研究成果如下：

一. 以二硫化碳和胺为原料、采用溶剂热方法合成了多个硫氮杂环化合物。此方法具有原料简单易得、反应装置简单、易于操作、产率高等诸多特点，且在合适的条件下产物直接以单晶形式析出，不仅简化了分离纯化步骤，而且能获得产物的直观结构信息。因此，本论文的工作为含氮、硫有机杂环化合物的合成提供了一个新的思路，值得进一步研究。

二. 以具 N-S-N 超价键的 2-(2-吡啶亚氨基)-2H-1, 2, 4-噻二唑并[2, 3-a]吡啶 (PTP) 为研究对象，以单晶 X-射线衍射技术为研究手段，考察了亚胺氮原子上质子氢配位键、金属配位键、氢键等作用的形成对 N-S-N 超价键的影响。PTP 配体亚胺氮原子 N3 上配位键和氢键作用的形成使得 N4 原子一侧的吸电子能力增强，S1-N4 间距离被拉长，而 S1-N1 键则得到加强，距离缩短。所探讨的几种作用对 N-S-N 超价键的影响大小如下：质子氢配位键 > 金属配位键 > C-H...N 氢键。

三. 以超价化合物 PTP 为 1, 3-双核桥配体，通过溶液法制备了四个双核银 (I) 配合物。单晶 X-射线衍射结构分析表明，PTP 是一个有效的 1, 3-双核桥配体，能支持具有较短距离 Ag(I)-Ag(I) 相互作用的生成。这四个银 (I) 配合物中的 Ag-Ag 键长在 2.8191(14) Å 至 2.8798(9) Å 之间，较

单质银中银原子间的距离(2.889 Å)短。室温下四个银(I)配合物均显示较强的光致发光性质。经分析,在乙腈溶液中配合物的发射产生于配位银原子扰动的配体内的电子跃迁。

四.考察了喹啉酮衍生物 7-氨基-4-羟基-1*H*-2-喹啉硫酮(AHQT)的同质多晶现象、光致变色反应以及对阴离子的识别作用。通过对两个模型化合物的相关性质的研究,探讨了 AHQT 的光致变色机理及与阴离子的作用方式。改变反应混合溶剂乙醇和水的比例,获得了 AHQT 的两种具有不同的吸收光谱和发光性质的同质多晶体;AHQT 的光致变色反应为一级反应,其机制是基于紫外光照下烯醇式结构转变为酮式结构所引起的吸收光谱和荧光光谱的变化;光照后的产物对 H_2PO_4^- 离子具高度选择识别作用,两者的作用方式为通过氢键作用形成 1:1 主客体配合物。

关键词: 硫氮杂环化合物; 合成; 超分子化学

Abstract

Supramolecular chemistry is a new and promising subject. A study on the synthesis and supramolecular chemistry of several nitrogen- and sulfur-containing heterocyclic compounds was carried out in this dissertation. The main results are summarized as follows:

1. Six nitrogen- and sulfur- containing heterocyclic compounds were synthesized with amine and carbon disulfide by solvothermal reactions, which providing a simple and effective approach to the synthesis of nitrogen- and sulfur- containing heterocyclic compounds.

2. A polyheterocyclic hypervalent molecule with N-S-N hypervalent bond , 2-(2-Pyridylimino)-2*H*-1,2,4-thiadiazolo[2,3-*a*]pyridine(**PTP**), was selected to research the effects of protonation, metal-coordination bond and hydrogen bond at imino nitrogen atoms on the strength of N-S-N hypervalent bond. The formation of coordination bond and hydrogen bond at N3 atom in **PTP** causes the electron-withdrawing ability of the N4 side increase relative to the N1 side. Therefore the S1-N4 bond is elongated and attractive interaction in the N4 side is weakened. In contrast, the S1-N1 attractive interaction of the N1 side is strengthened. The influence of the effects investigated is in the following order: protonation > metal-coordination bond > hydrogen bond.

3. With hypervalent molecule **PTP** as 1,3-bifunctional bidentate ligand, and various carboxylate ancillary ligands, four dinuclear silver(I) complexes were synthesized. X-ray structural analysis shows that **PTP** can act as a potential 1,3-bifunctional bidentate ligand for spanning short metal-metal interactions

between Ag(I) ions. The four complexes contain short Ag-Ag separations between 2.8191(14) Å and 2.8798(9) Å bridged by the ligand. All these complexes show strong blue luminescences at room temperature, which were assigned to silver-perturbed intraligand fluorescence.

4. The polymorphism, photochromism and anion recognition properties of 7-amino-4-hydroxy-1*H*-quinazoline-2-thione(**AHQT**), a quinazoline derivative, were investigated. **AHQT** has two polymorphs with different absorption and fluorescence spectra. The UV, fluorescence and ¹H NMR analysis of the photochemistry of **AHQT** showed that the photochromic phenomenon was due to the photoisomerization from enol form to keto form. The photocolored product of **AHQT** was found to undergo sensitive response to H₂PO₄⁻ anion in acetonitrile. The response was assumed to result from the formation of 1:1 hydrogen-bonded complex.

Key words: nitrogen- and sulfur- containing heterocyclic compounds; synthesis; supramolecular chemistry.

第一章 绪论

▶▶▶ 超分子化学是一门新兴科学，本章概述了超分子化学的发展、基本概念、以及构成超分子体系的分子间相互作用。并简要介绍了本论文工作涉及到的超价键、超价化合物、金属-金属相互作用、同质多晶现象和光致变色反应的研究概况。最后说明了进行本论文工作的设想和主要内容。

1.1 超分子化学简介

经典理论认为：分子是保持物质性质的最小单位，然而分子一经形成，就处于分子间力的相互作用之中，这种力场不仅制约着分子的空间结构，也影响物质性质，但这种力远小于化学键力，属于弱相互作用力的范畴，而且各向同性，因而小分子的均相体系没有引起人们的注意。二十世纪六十年代末期，冠醚化学的发展^[1-4]提供了不同分子之间多种作用力协同作用的典型实例，协同作用的结果得到具有特异性能的实体，如冠醚上多个氧原子与碱金属阳离子之间的电子效应互补与尺寸匹配，可形成专一性的识别与强力的结合。随着彼得森(C. J. Pedersen)等人对冠醚化合物与阳离子之间高度选择性配位作用的深入研究^[5-8]，分子间作用力协同作用的重要性逐渐为人们所认识，为此，克拉姆(D. J. Cram)、莱恩(J. M. Lehn)、彼得森(C. J. Pedersen)等人获得1987年诺贝尔化学奖。莱恩在1987年的获奖演讲中，超越了冠醚的研究，首次提出了超分子化学的概念^[9]。按照他的观点，以往的化学多属于分子化学的范畴，即共价键化学，主要研究以共价键相结合的分子的合成、结构、性质和变换规律。超分子化学则定义为“超越分子范围的化学”，“分子间结合键的化学”，研究分子间相互作用缔结而形成复杂有序且具有特定功能的分子聚集体的科学，这种分子聚集体简称超分子^[10,11]。简而言之，超分子化学是研究通过非共价键作用形成

功能体系的科学。超分子化学至少有两点重要启示：一是分子间弱相互作用力在一定条件下可叠加和协同转化为强结合能；二是分子组装成的超分子体系可具有完全不同于原组成分子的全新性能，分子不再是保持物质性质的最小单位。超分子对于分子与分子间作用力而言就象分子对于原子与共价键的关系一样，换言之，有机合成中原子靠共价键组成分子，超分子合成中分子由分子间作用力而形成超分子^[12]，如图 1.1 所示。

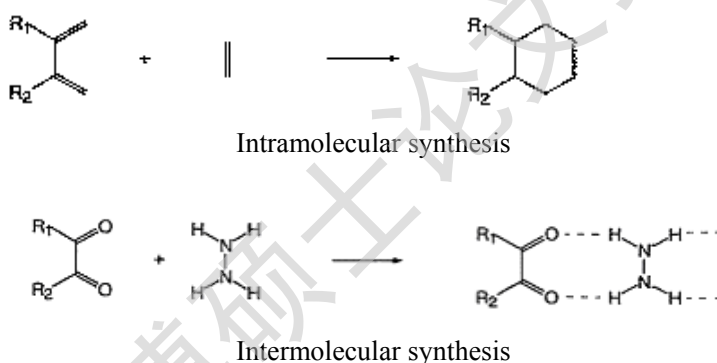


Figure 1.1 A comparison of covalent and supramolecular syntheses.

实际上，超分子体系的研究已不限于化学的范畴，而是与生物、物理、生命科学、材料、信息及环境等学科交织在一起，形成了“超分子科学”。近年来，它的发展很快，是研究的“热点”^[13,14]。它的分支延伸到有机化学形成的研究热点是新型超分子化合物的合成；延伸到生物化学：在有机方向的研究热点是运用分子识别技术对酶模拟、色谱、催化和药物控制释放等方面的研究，在无机方向是金属酶和金属蛋白活性中心结构两者之间的相互关系、金属离子和生物大分子的相互作用及其在生命过程中的作用等基础研究；超分子化学的分支延伸到物理化学是有关超分子的热力学、动力学、电化学和界面化学的研究；延伸到材料科学则主要是液晶、有机半导体、导体和超导材料的研究；延伸到配位化学是有关配位聚合物的合成与性能的研究。多学科交叉、渗透的区域，必

然是新思路、新概念与高技术的源头，必然是二十一世纪科学发展的前沿与突破口。

1.2 分子间相互作用力

从简单分子的识别组装到复杂的生命超分子体系，超分子体系千差万别，功能各不相同，但形成基础是相同的，这就是分子间作用力的协同和空间的互补。分子间的相互作用广泛存在，分子间相互作用是形成高度专一性识别的基础，它同反应、转换、调控等过程密切相关。如 DNA 的合成等形成的有序组合、绿色植物的光合作用、酶的催化作用、神经系统的信息传递等，均有特异的物质识别、输送及能量传递和转换功能，这些都同分子间相互作用有密切的关联。

分子间相互作用的形式可以是成键方式的短程作用力，也可以是非成键作用形式的长程作用。一般认为，超分子体系分子间相互作用力主要有范德华力^[15](包括静电力、诱导力、色散力和交换力)、氢键^[16]、堆砌作用力^[17](包括 $\pi-\pi$ 堆积、 $n-\pi$ 堆积、阳离子- π 作用和疏水相互作用力等)、电子给体-受体相互作用、金属离子配位键等几种形式。它们的强度分布由氢键的弱到中等，到金属离子配位键的强或非常强。这些相互作用通过叠加和协同，在一定条件下可转为强结合能。

静电力来自永久多极矩之间的相互作用，诱导力来自永久多极矩和诱导多极矩之间的相互作用，色散力来自瞬间多极矩之间的相互作用，交换力是一种来自 Pauli 原理的排斥效应；几种作用之间还可偶合产生如诱导-色散偶合力，色散-交换偶合力等。在大环配体对球形底物(如碱金属、碱土金属、稀土等金属阳离子以及卤素等阴离子)的选择性识别过程中，除了空间尺寸效应外，静电作用以及诱导和极化效应无疑也起着重要的作用。

氢键一直被有机化学家们认为是重要的分子间作用力。氢键本质上是静电作用，它作为一个强度适中和有方向性的长程作用力，比电荷相互作用和范德

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