

取代基对苯并噻唑性质的调控作用

刘亚楠¹, 杨芳¹, 睢超霞², 郑文杰¹

(1. 暨南大学化学系, 广东 广州 510632; 2. 漯河职业技术学院, 漯河 462002)

[摘要] 研究了2-巯基苯并噻唑(MBT)和2-氨基苯并噻唑(ABT)的紫外吸收光谱、荧光光谱,探讨了取代基-SH和-NH₂对苯并噻唑性质的调控作用.结果表明:在苯并噻唑的邻位上引入-SH和-NH₂,对苯并噻唑的光谱性质、配位性质均有很强的调控作用.进一步考察溶剂极性、溶液pH值和金属离子对MBT和ABT紫外光谱和荧光光谱的影响,发现随溶剂极性增大,MBT的最大吸收波长基本不变,但其吸收强度明显增强;而ABT的吸收光谱峰位发生了显著的红移并且峰值增大;金属离子对MBT、ABT的紫外光谱、荧光光谱产生一定影响.

[关键词] 苯并噻唑; 2-巯基苯并噻唑; 2-氨基苯并噻唑; 紫外光谱; 荧光光谱

[中图分类号] O613.51;O626 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-9965(2009)03-0293-05

Effects of substituents on the spectrum properties of benzothiazoles

LIU Ya-nan¹, YANG Fang¹, SUI Chao-xia², ZHENG Wen-jie¹

(1. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Luohe Vocational Technology College, Luohe 462002, China)

[Abstract] The effects of -SH and -NH₂ substituents on the UV-VIS spectra and fluorescence spectra of 2-mercaptobenzothiazole (MBT) and 2-aminobenzothiazole (ABT) were investigated in the present study. The results indicated that -SH and -NH₂ substituents showed strong effects on the spectrum properties of benzothiazoles. Furthermore, the effects of solvent polarity, solvent pH and metal ions on UV-VIS spectra and fluorescence spectra of 2-mercaptobenzothiazole (MBT) and 2-aminobenzothiazole (ABT) were also studied. It was found that with the increase in solvent polarity, the maximum absorption wavelength of MBT has no change basically, but significant enhancement in that of MBT was observed. However, the absorption peak of ABT increased obviously and showed clear red shift. In addition, the metal ions also showed different effects on the spectrum properties of MBT and ABT.

[Key words] benzothiazoles; 2-mercaptobenzothiazole; 2-aminobenzothiazole; UV-VIS absorption spectra; fluorescent spectra

在药物研究领域:含氮杂环配体如噻唑、吡啶、吡唑等,是近年来药物研究中较活跃的领域.噻唑具有较强药理活性,许多抗菌素如青霉素、磺胺噻唑的分子中都有噻唑环.以含噻唑环化合物为母体,引入取代基,可以获得用途广泛的化合物^[1-4].例如,在

苯并噻唑上引入巯基或氨基可分别得到2-巯基苯并噻唑(MBT)和2-氨基苯并噻唑(ABT),它们在医药、分析等领域的重要应用也引起了人们的兴趣^[5-9].MBT可以作为钴、铜、金、铅、锌、银、镉等的沉淀剂和萃取剂^[10-12],据文献报道,几乎所有的过

[收稿日期] 2008-11-18

[基金项目] 国家自然科学基金项目(20771044);广东省科技计划项目(2007B030703007)

[作者简介] 刘亚楠(1982-),男,硕士研究生,研究方向:生物无机化学.通讯作者:郑文杰,教授,E-mail:zhwj@jnu.edu.cn

渡元素都可以与其形成稳定的配合物^[13-14]. 本文通过研究溶剂、pH 值以及金属离子对 MBT 和 ABT 光谱的影响将有助于揭示 MBT 和 ABT 与金属离子的作用机制,对噻唑类化合物的药物改性、分子设计均有指导意义.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四氟化碳,苯,四氢呋喃(THF),乙醇,二甲基亚砜(DMSO)等. 所用试剂均为分析纯.

日本岛津 UV-260 紫外分光光度计,上海第三分析仪器厂 970MC 荧光分光光度计.

1.2 配合物的合成

MBT, ABT 按照文献^[15-16]方法合成. 结构见图 1.

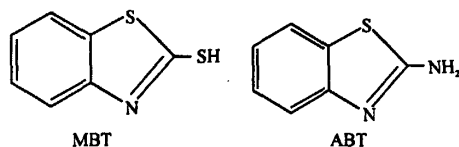


图1 分子结构图

1.3 溶剂的极性对 MBT 和 ABT 的紫外光谱影响

将一定量的 MBT 和 ABT 分别溶于 CCl_4 、 C_6H_6 、THF、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 DMSO 中,配制成 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,监测配合物的电子吸收光谱.

1.4 溶液 pH 对 MBT 紫外光谱的影响

将 MBT 和 ABT 分别溶解于乙醇,调节浓度为 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,用 HCl 和 NaOH 分别将溶液调至 $\text{pH} = 1 \sim 13$,监测配合物的电子吸收光谱.

1.5 金属离子对 MBT 的紫外光谱的影响

将 MBT 和 ABT 乙醇溶液与金属离子按物质的量比为 1:2, 1:1 和 2:1 配成 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液,监测配合物的电子吸收光谱.

1.6 荧光光谱的测定

室温下将 3 mL 浓度为 $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MBT 置于 1 cm 的比色皿中,固定激发波长 $E_x = 283 \text{ nm}$,激发狭缝为 5 nm,发射狭缝为 5 nm 时,在 $E_m = 357$ 时有最大荧光峰. 每次加入 $0.1 \text{ mL } 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金属离子混合均匀,约 5 min 后,在 500 ~ 800 nm 范围内监测配合物的荧光光谱,记录发射峰和发光强度. ABT 无荧光.

2 结果与讨论

2.1 溶剂极性对 MBT 和 ABT 紫外吸收光谱的影响

MBT 和 ABT 分别溶解在 CCl_4 、 C_6H_6 、THF、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、DMSO 溶液中,紫外区有强烈的吸收峰,MBT 的最大吸收峰约在 330 nm,ABT 的最大吸收峰在 240 ~ 262 nm,MBT 和 ABT 均有典型的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁,但在 MBT 分子中, -SH 上 S 原子上空的 d 轨道以 d- π 形式参与芳环上的共轭,共轭体系增大,因此 -SH 表现出吸电子作用并导致电荷转移跃迁(强吸收),B 带的吸收可能会掩盖 $n \rightarrow \pi^*$ 的 R 吸收带;ABT 分子中的 -NH₂ 的 N 原子能在一定程度上与 π 键形成 p- π 共轭作用而成为斥电子基团,ABT 与 MBT 的最大吸收峰位相比,其吸收波长发生了蓝移. MBT 和 ABT 在不同溶剂中的紫外吸收光谱数据见表 1.

表1 MBT 和 ABT 在不同溶剂中的紫外吸收光谱¹⁾

化合物	CCl_4		C_6H_6		THF		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		DMSO	
	λ/nm	$\epsilon/10^4$	λ/nm	$\epsilon/10^4$	λ/nm	$\epsilon/10^4$	λ/nm	$\epsilon/10^4$	λ/nm	$\epsilon/10^4$
MBT	333	1.63	330	2.63	328	4.49	325	4.67	329	5.24
ABT	242	0.049	—	—	258	0.84	255	0.95	262	1.06

1) 溶剂的介电常数: CCl_4 : 2.238; 苯: 2.283; THF: 7.58; 乙醇: 25.3; DMSO: 47.24.

由表 1 数据可以看出,随着溶剂极性(介电常数)的增强,MBT 的最大吸收波长基本无显著变化,但是峰的吸收强度却随溶剂极性增加而显著增大. 这是因为溶剂的极性对 MBT 分子中的 d- π 共轭体系的能量没有影响,但是使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁几率增大,产生了增色效应. ABT 随着溶剂极性的增加,最大吸收波长发生了显著的红移,并且吸收强度明显增大. 这是因为 ABT 分子激发态的极性大于其基态,

随着溶剂极性的增大,溶剂分子与激发态 ABT 的耦合作用有助于降低激发态 ABT 的能量,能级下降,从而导致 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能减小,产生红移现象,并使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁几率增大,产生增色效应.

2.2 pH 对 MBT 和 ABT 的紫外吸收光谱的影响

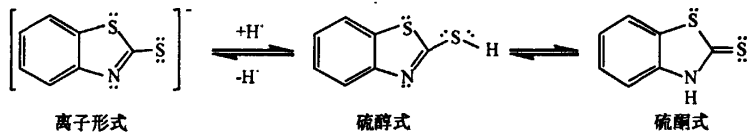
MBT 和 ABT 在乙醇溶液中的电子吸收光谱随溶液 $\text{pH} = 1 \sim 13$ 的变化结果如表 2 所示.

由表 2 数据可知:在 pH 为 1 ~ 5 时,MBT 的紫

表 2 MBT 和 ABT 的 UV 光谱¹⁾

pH	MBT				ABT	
	λ_1/nm	$\varepsilon/10^4$	λ_2/nm	$\varepsilon/10^4$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\varepsilon/10^4$
1	230.0	1.40	322.0	2.44	252.0	0.777
5	230.0	1.40	322.0	2.43	253.0	0.627
6	231.0	1.54	317.0	2.12	254.0	0.612
8	231.0	1.45	319.0	2.21	253.0	0.595
9	231.0	1.49	317.0	2.08	254.0	0.591
10	233.0	1.91	309.0	1.74	252.0	0.576
11	233.0	2.05	309.0	1.87	253.0	0.575
12	233.0	1.96	309.0	1.77	254.0	0.573

1)乙醇溶液,pH=1~13



随溶液 pH 值的增加, -SH 的电离程度逐渐增大,至 pH = 10 时, -SH 上原子基本电离完全变成 -S⁻,其电子密度增大,且 C-S 键的可旋转变化程度大大提高,从而弱化了 d-p π 共轭体系,并成为一个有效的斥电子基团,因此, -SH 电离前后对苯并噻唑光谱性质有很大影响。

ABT 的紫外吸收 λ_{max} 随 pH 变化不大,ABT 的紫外吸收强度随 pH 的增加逐渐减小,在 pH 为 1 ~ 5 时,pH 对其吸收峰位和峰强度基本上没有影响,而 pH 在 5 ~ 13 时,随着 pH 的增加,峰的强度有很大程度的减弱,但是吸收峰位没有变化。

2.3 金属离子对 MBT 和 ABT 的紫外光谱的影响

过渡金属离子对 MBT 和 ABT 紫外光谱的影响分别见表 3 和表 4。

MBT 和 ABT 的噻唑核是同时含 S 和 N 的杂环化合物,环上的 S 和 N 杂原子均含有可配位的孤对电子,环外的 -SH 和 -NH₂ 也同样含有孤对电子,因此,环上和环外的 S、N 原子均可以对金属离子发生配位作用。但由于 -SH 和 -NH₂ 本身性质差异,使 MBT 显酸性,ABT 显微弱的碱性,且两种化合物分子中 S、N 原子比例进一步改变,因此相比之下,MBT 倾向于与软酸性金属形成强配位作用,这导致了 Cd(Ⅱ)软酸离子对 MBT 光谱影响很大。此外,由于 MBT 和 ABT 中存在多个配位原子,且分布在不同位置,因此,它们在溶液中与金属离子的配位作用具有多样性和复杂性^[17-18]。

外吸收峰位和强度变化不大,而 pH 为 5 ~ 9 时,随着 pH 增大, λ_{max} 由 322 nm 蓝移至 317 nm,吸收强度减弱;当 pH = 10 时,吸收强度进一步减弱,最大吸收带(K 带)也发生了变化,而 233 nm 处的吸收成为最大吸收强度 λ_{max} ,从 pH = 12 开始,吸收谱带已经严重变形。

MBT 紫外吸收光谱随 pH 变化主要由 -SH 引起,MBT 在溶液中可分别以中性分子或离子形式存在,其分子又有硫醇和硫酮两种不同的互变结构形式,MBT 在中性介质中,既可以硫酮式又可以硫醇式结构存在,在碱性介质中,是以负离子形式存在。

表 3 金属离子对 MBT 紫外光谱的影响

溶液	$n(\text{M})/n(\text{MBT})$	λ_1/nm	$\varepsilon/10^4$	λ_2/nm	$\varepsilon/10^4$
MBT	0	324.5	2.29	204	1.29
MBT-Fe(Ⅱ)	0.5	325.5	1.16	204.5	1.21
	1	325.5	1.20	203.5	1.23
	2	324.5	1.34	203.5	2.78
MBT-Cu(Ⅱ)	0.5	324.5	0.80	206.5	0.88
	1	326.0	0.55	204.0	1.01
	2	323.5	0.45	204.0	1.40
MBT-Cd(Ⅱ)	0.5	319.0	0.78	205.0	0.87
	1	319.0	0.87	204.5	1.69
	2	310.0	0.79	206.5	0.96

表 4 金属离子对 ABT 紫外光谱的影响

溶液	$n(\text{M})/n(\text{ABT})$	λ_1/nm	$\varepsilon/10^4$	λ_2/nm	$\varepsilon/10^4$
ABT	0	255	0.47	201	0.17
ABT-Fe(Ⅱ)	0.5	254	0.87	201	0.77
	1	254	0.63	-	0.44
	2	257	0.57	203	0.55
ABT-Cu(Ⅱ)	0.5	255 ^a	0.70	-	-
	1	256	0.65	202	0.71
	2	256	0.56	201	0.41
ABT-Cd(Ⅱ)	0.5	253	0.7	214	0.67
	1	252	0.69	-	-
	2	256	0.17	-	-

2.4 MBT 的荧光光谱

金属离子对 MBT 荧光性质的影响见图 2、图 3 所示。从图 2 可以看出,金属离子对 MBT 溶液的荧

光光谱均有不同程度影响. 从图 3 可以看出, 随着 Fe(II) 、 Fe(III) 、 Cr(III) 与 MBT 的物质的量的增大, 其荧光强度呈线性的减小, 当 $c(\text{M}^{n+})/c(\text{MBT}) = 6$ 时, 继续增加金属离子, 其荧光强度几乎不再改变, 说明金属离子 Fe(II) 、 Fe(III) 、 Cr(III) 可以与 MBT 形成配合物, 其配位比最大可以达到 6; 对于 Cu(II) , 随着 $c(\text{Cu}^{2+})/c(\text{MBT})$ 的增加 ($c(\text{Cu}^{2+})/c(\text{MBT})$ 由 4 增加至 5 再增加至 6 时), 其荧光强度随金属离子的加入改变减小, 当 $c(\text{Cu}^{2+})/c(\text{MBT}) = 6$ 时, 再增加 Cu(II) , 其荧光强度基本不再改变, 金属离子对 MBT 荧光性质的影响说明了 MBT 分子具有多配位位点.

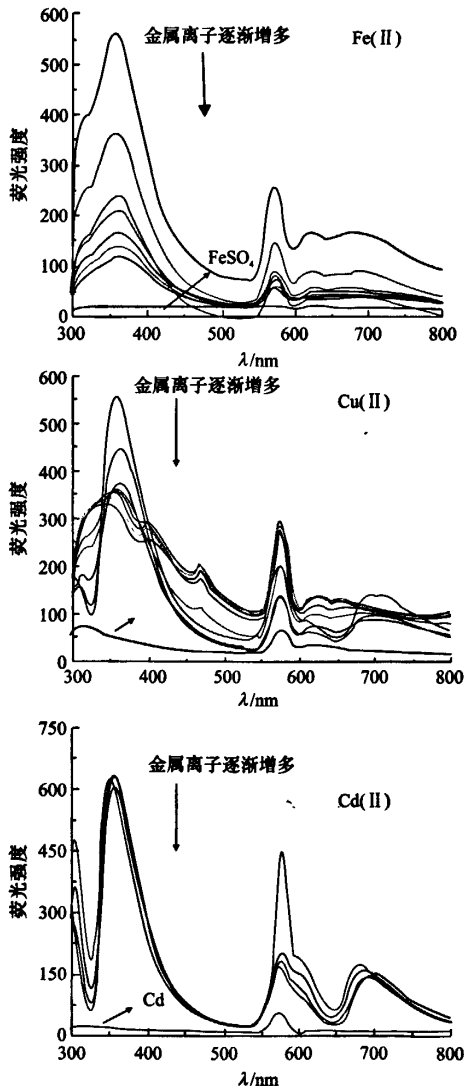


图 2 金属离子对 MBT 荧光光谱的影响

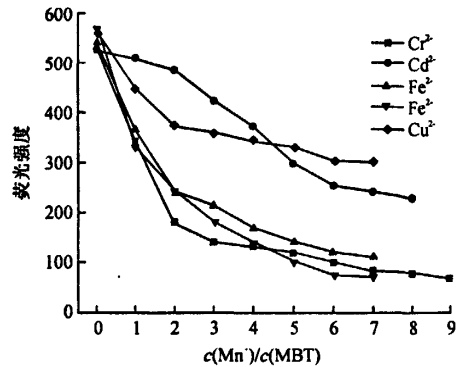


图 3 金属离子对 MBT 荧光强度影响

3 结论

在室温下的乙醇溶液中, MBT 具有强的特征荧光, 而 ABT 没有荧光. MBT 和 ABT 的紫外可见光谱性质也有很大差别. 而且溶剂极性、溶液 pH 值和金属离子性质改变时, 其光谱变化行为也有很大差别, 金属离子对 MBT 和 ABT 光谱性质的影响情况, 反映了 MBT 和 ABT 对金属离子配位性质的差异. 从分子结构看 MBT 和 ABT 的差别仅在于 2 位的取代基 -SH 和 -NH 而已. 这些说明取代基的引入, 对苯并噻唑分子的性质有较强的调控作用, 这在分析科学、材料科学、药物卫生和食品科技等领域均具有重要指导意义.

[参考文献]

- [1] 郭峰, 陈益奇, 吉民, 等. 5-溴甲基-2,1,3-苯并噻二唑的合成工艺改进[J]. 中国药物化学杂志, 2004, 14(5): 303-304.
- [2] 陈填烽, 郑文杰, 杨芳, 等. $\text{Te(IV)}\text{-I}^-\text{-RhB}$ 水溶液中纳米粒子的形成及其光谱效应[J]. 感光科学与光化学, 2005, 23(2): 144-150.
- [3] 杨芳, 郑文杰, 胡学旺, 等. $\text{M}^{2+}(\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+})\text{-BR-OH}^-\text{-EDTA}$ 水溶液体系的发光特征[J]. 暨南大学学报: 自然科学版, 2002, 23(5): 52-55.
- [4] 王进敏, 李东风, 王芳, 等. 5-咪唑基-1-苯并噻唑基吡啶类荧光化合物的合成及光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(3): 629-632.
- [5] TAHNEE M E, JOHN M G, NAHEED MAHMOOD, et al. Structure-activity relationships of anti-HIV-1 N-alkoxy- and N-allyloxy-benzimidazoles[J]. Bioorg Med Chem Lett, 1997, 7(4): 409-412.
- [6] CRAIGO W A, LESUEUR B W, SKIBO E B. Design of highly active analogues of the pyrrolo[1,2-a]benzimid-

- azole antitumor agents [J]. *J Med Chem*, 1999, 42 (17): 3324.
- [7] 陈填烽, 杨芳, 郑文杰, 等. Se(IV)-I⁻-L(L = RhB, MG, MV, CV)三元配合物的合成与表征[J]. 暨南大学学报:自然科学版, 2003, 24(5): 88-92.
- [8] GUDMUNDSSON K S, TIDWELL J, LIPPA N, et al. Synthesis and antiviral evaluation of halogenated beta-D- and -L-erythrofuranosylbenzimidazoles[J]. *J Med Chem*, 2000, 43 (12): 2464-2472.
- [9] MARCANTONIO K M, FREY L F, MURRY J A, et al. A practical preparation of 5-(ketoaryl)thiazoles[J]. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43 (49): 8845-8848.
- [10] 王欣, 施建成, 杨海峰, 等. 乙醇溶剂中2-巯基苯并噻唑吸附于铁表面的 SERS 光谱研究[J]. 光散射学报, 2003, 15, 2, 86-91.
- [11] 郑文杰, 曾鑫华, 郭宝江, 等. 噻唑环-金属离子在乙醇溶液中的发光[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24 (1): 102-105.
- [12] 杨刚, 杨高文, 徐桦, 等. 巯基苯并类浮选剂的浮选作用机理及其分子设计[J]. 化学学报, 2004, 62(2): 153-159.
- [13] ZHANG A, XIONG W, HILBERT J E, et al. 2-aminothiazole-derived opioids. Bioisosteric replacement of phenols[J]. *J Med Chem*, 2004, 47: 1886-1888.
- [14] 张俊苓, 郑文杰, 杨芳, 等. 噻吩羧酸在金表面的自组装膜及其电化学性质[J]. 暨南大学学报:自然科学版, 2004, 25(5): 596-599.
- [15] 胡德禹, 宋宝安, 何伟, 等. 噻唑类杀菌剂的合成及生物活性研究进展[J]. 合成化学, 2006, 14 (4): 319-328.
- [16] 张立新, 谢美华, 马怀柱. 2-巯基苯并噻唑稀土金属有机配合物的合成及表征[J]. 合成化学, 2001, 9 (2): 156-159.
- [17] 何光涛, 杨芳, 张俊苓, 等. 金属离子对噻吩多氮芳香杂环化合物发光的影响[J]. 暨南大学学报:自然科学版, 2006, 27(3): 487-489.
- [18] 杨芳, 郭振江, 郑文杰, 等. 藻蓝蛋白对 Au(III) 原位还原与纳米 Au(0) 形成动态过程的谱学研究, 感光科学与光化学, 2006, 26(2): 118-125.
- [责任编辑:黄建军]

(上接第 276 页)

(3) 该菌在有 TPT 存在的环境中, 细胞发生明显变化, 其变化程度随着 TPT 质量浓度的提高和处理时间的延长而加大, 刺激强度较大时细胞变皱. 且该菌体有集中起来抵御不良生长环境的自我保护机制.

[参考文献]

- [1] CHOU Chi-chi, LEE Maw-rong. Determination of organotin compounds in water by headspace solid phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of chromatography A*, 2005, 1064(1): 1-8.
- [2] MARCIC CHRISTOPHE, LE ISABELLE HECHO, DENAIX LAURENCE, et al. TBT and TPhT persistence in a sludged soil[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(11): 2323-2332.
- [3] MORA STEPHEN J DE, FOWLER SCOTT W, CASSI ROBERTO, et al. Assessment of organotin contamination in marine sediments and biota from the Gulf and adjacent region [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46 (4): 401-409.
- [4] 孙国新. 铜绿假单胞菌分解有机锡的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2006.
- [5] 仇磊, 袁红莉. 一株非降解细菌的分离及其特性[J]. *环境科学*, 2005, 26(1): 169-163.
- [6] 周公度. 化学辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 583-585.
- [7] 谢丹平, 尹华, 彭辉. 石油降解菌株的分离及其降解特性研究[J]. *上海环境科学*, 2003, 22(12): 951-954.
- [8] CRUZ ANDREIA, CAETANO TANIA, SUZUKI SATORU, et al. *Aeromonas veronii*, a tributyltin (TBT)-degrading bacterium isolated from an estuarine environment, Ria de Aveiro in Portugal[J]. *Marine Environmental Research*, 2007, 64(5): 639-650.
- [责任编辑:刘蔚媛]