

目录

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520070153599

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

亲金属相互作用调控金属配位聚合物的构建和
应用

**Metallophilic Interaction Facilitated Metal Coordination
Polymers and Applications**

李 东 华

指导教师姓名: 江 云 宝 教授

专业名称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2011 年 5 月

论文答辩时间: 2011 年 月

学位授予日期: 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 6 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，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产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

中文摘要.....	I -
英文摘要.....	III -
第一章 前言	1 -
1.1 亲金属相互作用.....	1 -
1.2 亲金属相互作用在分子/离子识别中的应用.....	2 -
1.3 Au(I)···Au(I)相互作用维系的手性配合物	11 -
1.4 亲金属相互作用在纳米科学中的应用.....	17 -
1.4.1 纳米材料的合成.....	17 -
1.4.2 金纳米簇的结构.....	19 -
1.4.3 手性纳米簇及手性组装纳米粒子.....	23 -
1.4.4 发光材料.....	26 -
1.5 Ag ⁺ 识别研究进展.....	31 -
1.6 本论文研究目的和内容.....	36 -
第二章 基于原位形成配位聚合物比率发光法 Ag ⁺ 识别和传感.....	39 -
2.1 前言.....	39 -
2.1.1 研究背景.....	39 -
2.1.2 硫醇受体分子的设计.....	41 -
2.3 实验部分.....	43 -
2.3.1 试剂.....	43 -
2.3.2 仪器及方法.....	43 -
2.3.3 NCys 的合成及表征.....	44 -
2.4 结果与讨论.....	46 -
2.4.1 乙醇中 NCys 对 Ag ⁺ 的光谱响应.....	46 -
2.4.2 乙醇-水缓冲体系中 NCys 对 Ag ⁺ 的光谱响应.....	46 -
2.4 结论.....	62 -
2.5 附录.....	64 -
第三章 Au(I)···Au(I)相互作用维系超强光学活性的 Au(I)-Cys 聚合物	71 -

3.1 前言.....	- 71 -
3.2 实验部分.....	- 73 -
3.2.1 试剂与仪器.....	- 73 -
3.2.1 样品制备.....	- 73 -
3.3 结果与讨论.....	- 74 -
3.3.1 低光学活性 Au(I)-Cys 聚合物 (1).....	- 74 -
3.3.2 高光学活性 Au(I)-Cys 聚合物 (2).....	- 83 -
3.4 结论.....	- 95 -
3.5 附图及附表.....	- 96 -
第四章 基于亲银相互作用调控聚合物链中的手性传递.....	- 101 -
4.1 前言.....	- 101 -
4.2 实验部分.....	- 102 -
4.2.1 试剂与仪器.....	- 102 -
4.2.2 <i>L</i> -PyCysOEt 及 <i>D</i> -PyCysOEt 的合成.....	- 103 -
4.3 乙醇中 Ag ⁺ 诱导形成 Ag(I)-PyCysOEt 聚合物及手性传递.....	- 104 -
4.4 基于配体交换的半胱氨酸识别.....	- 111 -
4.5 结论.....	- 117 -
4.6 附图.....	- 118 -
第五章 Ag(I)-NCysOEt 聚合物及其有机凝胶的研究.....	- 123 -
5.1 前言.....	- 123 -
5.2 实验部分.....	- 124 -
5.2.1 试剂与仪器.....	- 124 -
5.2.2 NCysOEt 的合成.....	- 124 -
5.2.3 实验方法.....	- 125 -
5.3 乙醇中 NCysOEt 对 Ag ⁺ 离子的光谱响应及溶剂影响.....	- 126 -
5.4 有机胶制备.....	- 130 -
5.4.1 制备 Ag(I)-NCys 和 Ag(I)-NCysOEt 有机凝胶的尝试.....	- 130 -
5.4.2 形成超分子有机凝胶过程中的溶剂作用.....	- 132 -
5.4.3 最小成胶浓度.....	- 134 -
5.4.4 Ag(I)-SR 成胶情况比较.....	- 135 -

5.4.5 其它金属与 NCysOEt 形成有机胶	- 136 -
5.4 结论.....	- 137 -
5.5 附图.....	- 138 -
论文创新性及展望	- 141 -
一、论文创新性.....	- 141 -
二、研究工作展望.....	- 142 -
参考文献	- 143 -
文中涉及的符号、缩略语和分子结构	- 163 -
攻读博士学位期间发表论文目录	- 164 -
致谢.....	- 165 -

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	- I -
Abstract in English.....	- III -
Chaper 1 Introduction	- 1 -
1.1 Introduction of metallophilic interaction.....	- 1 -
1.2 Applications of metallophilic interaction in molecule/ion sensing	- 2 -
1.3 Au(I)··Au(I) interaction facilitated chiral complex	- 11 -
1.4 Applications of metallophilic interaction in nanoscience.....	- 17 -
1.4.1 Synthesis of nanomaterials.....	- 17 -
1.4.2 Structures of gold nanoclusters	- 19 -
1.4.3 Chiral nanocluster and chiral self-assemble of nanoparticles	- 23 -
1.4.4 Luminescent materials	- 26 -
1.5 Progress in Ag ⁺ sensing.....	- 31 -
1.6 Objective of the Dissertation.....	- 36 -
Chapter 2 Ratiometric luminescent sensing of Ag⁺ via in situ formation of coordination polymers	- 39 -
2.1 Introduction.....	- 39 -
2.1.1 Background.....	- 39 -
2.1.2 Design of thiol receptor.....	- 41 -
2.3 Experimental section.....	- 43 -
2.3.1 Reagents	- 43 -
2.3.2 Instruments and methods.....	- 43 -
2.3.3 Synthesis and characterization of NCys.....	- 44 -
2.4 Results and discussion.....	- 46 -
2.4.1 Spectral responses of NCys to Ag ⁺ in ethanol.....	- 46 -
2.4.2 Spectral responses of NCys to Ag ⁺ in ethanol-H ₂ O buffer solution.....	- 46 -
2.4 Conclusions	- 62 -
2.5 Appendix	- 64 -

Chapter 3 Unexpectedly large chiral optical activity of Au(I)-Cys polymer facilitated by Au(I)···Au(I) interaction	- 71 -
3.1 Introduction.....	- 71 -
3.2 Experimental section.....	- 73 -
3.2.1 Reagents and instruments.....	- 73 -
3.2.1 Preperation	- 73 -
3.3 Results and discussion.....	- 74 -
3.3.1 Low optical activity Au(I)-SR polymers (1)	- 74 -
3.3.2 High optical activity Au(I)-SR polymers (2).....	- 83 -
3.4 Conclusions.....	- 95 -
3.5 Appendix	- 96 -
Chapter 4 Chirality transfer in argentophilic interaction facilitated coordination polymer	- 101 -
4.1 Introduction.....	- 101 -
4.2 Experimental section.....	- 102 -
4.2.1 Reagents and instruments.....	- 102 -
4.2.2 Synthesis of <i>L</i> -PyCysOE tand <i>D</i> -PyCysOEt.....	- 103 -
4.3 Ag ⁺ induced formation of Ag(I)-PyCysOEt polymer and chairality transfer in ethanol.....	- 104 -
4.4 Cysteine sensing based on ligand exchanged reation.....	- 111 -
4.5 Conclusions.....	- 117 -
4.6 Appendix	- 118 -
Chapter 5 Organogel of Ag(I)-NCysOEt polymer	- 123 -
5.1 Introduction.....	- 123 -
5.2 Experimental section.....	- 124 -
5.2.1 Reagents and instruments.....	- 124 -
5.2.2 Synthesis of NCysOEt.....	- 124 -
5.2.3 Experiment methods.....	- 125 -
5.3 Spectral responses of NCysOEt toward Ag ⁺ in ethanol and mixed solvents.....	- 126 -
5.4 Preparation of organogel	- 130 -

5.4.1 Ag(I)-NCys and Ag(I)-NCysOEt organogel.....	- 130 -
5.4.2 Influence of solvents organogelation	- 132 -
5.4.3 Minimum gelation concentration	- 134 -
5.4.4 Comparison of organogels of Ag(I)-SR	- 135 -
5.4.5 Investigation of the organogels of other metals with NCysOEt.....	- 136 -
5.4 Conclusions.....	- 137 -
5.5 Appendix	- 138 -
Novelty of the dissertation and prospect.....	- 141 -
1. Novelty of the dissertation	- 141 -
2. Prospects	- 142 -
References.....	- 143 -
Symbols, abbreviation and molecular structures.....	- 163 -
Publication list.....	- 164 -
Acknowledgements.....	- 165 -

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

一般认为,两个金属离子相互靠近时会产生静电排斥作用。上世纪八十年代的研究却表明当两个闭壳层金属离子(如 Au(I)、Ag(I)、Cu(I)等)靠近至小于其范德华半径之和时,会产生弱的相互作用力,即亲金属相互作用(金属…金属相互作用)。最近几十年来,基于金属…金属相互作用诱导下可聚集形成低聚物或超分子聚集体的金化学备受关注。此类超分子聚集体通常因为金属…金属相互作用的存在表现出独特的光物理特性,使其成为一类极重要的发光金属配合物。本实验室在构建基于弱相互作用的超分子体系领域开展了深入的研究并作出突出贡献,并将金属…金属相互作用应用于构建超分子水凝胶及分子识别与传感体系。本论文即基于相关理论基础及本实验室在该领域的前期研究,设计合成了一系列硫醇类受体分子,旨在构筑基于金属…金属相互作用调控配位聚合物,并将其应用于离子识别与传感、手性传递和超分子有机凝胶等的研究。

本论文包括如下内容:

第一章:简要介绍金属…金属相互作用,概述该弱相互作用在分子/离子识别与传感、手性配合物及纳米科学中的应用,并对 Ag⁺识别研究进展进行简要概述。

第二章:原位形成 Ag(I)…Ag(I)相互作用调控的 Ag(I)-NCys 聚合态生色团建立比率发光识别 Ag⁺的新方法。在本实验室前期研究基础上,设计和合成硫醇受体分子 (NCys), 其与 Ag⁺结合后原位形成以 [-Ag-S(R)-] 为重复单元的 Ag(I)-NCys 聚合物。研究表明,配合物形成同时所产生的吸收光谱、圆二色光谱和发光光谱的光谱响应均与 Ag(I)…Ag(I)相互作用相关。该体系中萘基团至关重要,它不仅提供 π - π 堆积作用以增强 Ag(I)-NCys 聚合物的 Ag(I)…Ag(I)相互作用;且以萘作为能量供体,通过共振能量转移方式实现了基于“天线效应”的发光增强,以及对 Ag⁺的比率发光法传感。该研究提供了新的以 Ag(I)…Ag(I)相互作用相关联的光谱响应为输出信号的新型传感平台,亦为分子/离子识别提出了新的发展思路。可望在后续研究中通过对芳环进行修饰,如化学键合上特定的识别基

团，以实现特定客体分子的识别与传感。

第三章：通过调控溶液 pH 并陈化，在水溶液中合成了一种具有紧密螺旋结构并可表现出极强光学活性的 Au(I)-Cys 金属配位聚合物。圆二色光谱研究表明该配位聚合物椭圆度和各向异性因子高于其它 Au(I)的配位聚合物或金纳米簇研究结果 2 个数量级。pH 调控的光谱变化研究表明该光学活性与 Au(I)···Au(I)相互作用紧密相关。推测该聚合物为 Au(I)···Au(I)相互作用和配体静电作用协调下，形成 Au(I)···Au(I)相互作用的金属螺旋链结构。研究结果亦表明手性足迹模型更适合解释金纳米簇的手性来源。

第四章：基于前期对 Ag(I)···Ag(I)相互作用调控的手性 Ag(I)-SR 配位聚合物的研究，设计、合成 *D*-、*L*-PyCysOEt，以期其与 Ag⁺配位形成 Ag(I)-PyCysOEt 聚合物可实现远程的手性传递。研究表明，侧链配体上通过化学键衍生上苊环，虽然配体的苊环与手性中心之间距离较远相隔了 5 个原子，但仍可观察到源于苊环的手性信号。通过配体交换实验，我们发现半胱氨酸可有效的替换 PyCysOEt 配体，谷胱甘肽和高半胱氨酸对 Ag(I)-*L*-PyCysOEt 聚合物的吸收光谱和发光光谱影响较小。该体系可望发展成为以一种潜在的比率发光方法识别与传感半胱氨酸的新型体系。

第五章：基于本实验室利用 Ag(I)···Ag(I)相互作用调控的 Ag(I)-SR 配位聚合物构建的水凝胶体系，设计并合成硫醇分子 NCysOEt，并构建 Ag(I)···Ag(I)相互作用维系的有机凝胶。首先考察其对 Ag⁺光谱响应，研究表明 NCysOEt 的酯基可保护 Ag(I)···Ag(I)相互作用维系的配位聚合物，使其在过量的 Ag⁺存在下仍可稳定存在。然后利用涡流震荡的方法将其与 Ag⁺迅速混合，形成 Ag(I)-NCysOEt 聚合物并迅速固定有机溶剂并形成超分子有机凝胶。

关键词 金属-金属相互作用 比率发光 银离子识别 手性聚合物 手性传递 信号放大

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.

厦门大学博硕士论文摘要库