

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 200425131

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

铜离子受体分子的设计合成与
识别性质研究

Design and Synthesis of Cu^{2+} receptors for Recognition

刘 钊

指导教师姓名: 林丽榕 副教授

黄荣彬 教授

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2007 年 9 月

论文答辩日期: 2007 年 9 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 9 月

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

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 研究背景.....	1
第一节 阳离子识别与荧光传感.....	1
第二节 基于荧光化学剂量法对阳离子的识别.....	4
第三节 论文设想.....	7
参考文献.....	9
第二章 受体分子的合成与表征.....	10
第一节 试剂与仪器.....	10
2.1.1 主要试剂.....	10
2.1.2 主要仪器.....	10
2.1.3 实验方法.....	10
第二节 受体分子的合成与表征.....	11
2.2.1 苯甲醛缩氨基苯基硫脲衍生物的合成.....	11
2.2.2 结构表征.....	12
第三章 苯甲醛缩氨基苯基硫脲衍生物对金属离子的识别.....	14
前 言.....	14
第一节 受体分子的光谱性质.....	15
3.1.1 乙腈中受体分子的吸收光谱.....	15
3.1.2 乙腈中受体分子的荧光光谱.....	16
第二节 苯甲醛缩氨基苯基硫脲衍生物对金属离子的识别传感.....	19
3.2.1 乙腈中苯甲醛缩氨基硫脲衍生物吸收光谱对金属离子的响应.....	19
3.2.2 缩氨基硫脲衍生物荧光光谱对金属离子的响应.....	23
3.2.3 水-乙腈混合溶剂中PTMB-OM对Cu ²⁺ 的识别传感.....	28

3.2.3.1 水-乙腈混合溶剂中受体分子的荧光光谱.....	28
3.2.3.2 10%水-乙腈二元体系中受体分子的荧光光谱.....	29
3.2.3.3 水-乙腈混合溶剂中受体分子对铜离子的分析检测.....	32
3.2.3.4 PTMB-OM与Cu ²⁺ 的结合模式和荧光增强机制探讨.....	36
3.2.4 结 论.....	45
附图.....	47
参考文献.....	68
第四章 苯甲酰苯胺类衍生物对金属离子的识别	71
前 言.....	71
第一节 受体分子的合成及表征	73
4.1.1 苯甲酰苯胺类衍生物的合成.....	73
4.1.2 苯甲酰苯胺类衍生物的结构表征.....	74
第二节 受体分子的光谱性质	75
第三节 苯甲酰苯胺衍生物对金属离子的识别传感	77
4.3.1 乙腈中苯甲酰胺衍生物吸收光谱对金属离子的响应.....	77
4.3.2 苯甲酰胺衍生物的荧光光谱.....	82
附图.....	86
第五章 其他工作	92
附图.....	96
致谢.....	97

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	III
Chapter 1 Background Introduction.....	1
1.1 Cation recognition and fluorescent chemosensors.....	1
1.2 Recognition metal ions based on the mechanism of fluorescent chemodosimeter	4
1.3 The objectives of this dissertation.....	7
References.....	9
Chapter 2 Synthesis and characterization of receptors.....	10
2.1 Reagents and apparatus.....	10
2.1.1 Reagents.....	10
2.1.2 Apparatus.....	10
2.1.3 Experiments.....	10
2.2 Synthesis and characterization of receptors.....	11
2.2.1 Synthesis of benzaldehyde thiosemicarbazone.....	11
2.2.2 Characterization of benzaldehyde thiosemicarbazone.....	12
Chapter 3 Research on benzaldehyde thiosemicarbazone derivatives for metal ions recognition.....	14
Introduction.....	15
3.1 Spectral properties of receptors.....	15
3.1.1 Absorption spectra of receptors in acetonitrile.....	15
3.1.2 Fluorescence spectra of receptors in acetonitrile.....	16
3.2 Benzaldehyde thiosemicarbazone derivatives for recognizing metal ions.....	19
3.2.1 Absorption spectra of benzaldehyde thiosemicarbazone derivatives in acetonitrile: response to metal ions.....	19
3.2.2 Fluorescence spectra of benzaldehyde thiosemicarbazone derivatives in	

acetonitrile: response to metal ions.....	23
3.2.3 1-(2-Methoxybenzylidene)-4-phenylthiosemicarbazide for sensing Cu ²⁺ in acetonitrile/water mixtures.....	28
3.2.3.1 Fluorescence spectra of 1-(2-Methoxybenzylidene)-4-phenylthiosemicarbazide in acetonitrile/water mixtures.....	28
3.2.3.2 Fluorescence spectra of 1-(2-Methoxybenzylidene)-4-phenylthiosemicarbazide in acetonitrile/water(v/v=9/1) mixtures.....	29
3.2.3.3 Detection of copper ions based on 1-(2-Methoxybenzylidene)-4-phenylthiosemicarbazide in acetonitrile/water(v/v=9/1) mixtures.....	32
3.2.3.4 The mechanism of fluorescence enhancement.....	36
3.2.4 Conclusions.....	45
Addendum.....	47
References.....	68
Chapter 4 Research on phenyl benzamide derivatives for metal ions recognition.....	71
Introduction.....	71
4.1 Synthesis and characterization of receptors.....	73
4.1.1 Synthesis of phenyl benzamide derivatives.....	73
4.1.2 Characterization of phenyl benzamide derivatives.....	74
4.2 Spectral properties of receptors.....	75
4.3 Phenyl benzamide derivatives for recognizing metal ions.....	77
4.3.1 Absorption spectra of phenyl benzamide derivatives in acetonitrile: response to metal ions.....	77
4.3.2 Fluorescence spectra of phenyl benzamide derivatives in acetonitrile.....	82
Addendum.....	86
Chapter 5 Additional works.....	92
Addendum.....	96
Acknowledgements.....	97

摘 要

金属离子在环境和生命科学中发挥着重要的作用,而其中的铜离子是人体必需的微量元素之一,在人体中的含量仅次于铁和锌居第三位。设计与合成对铜离子具有选择性识别功能的受体分子近年来备受关注。由于光化学传感内在的高灵敏度、可实时及可实现远程检测等优越性,光化学传感在阳离子识别中得到迅速发展。利用荧光增强法识别过渡金属或重金属离子已成为近年的研究热点。

本论文共分为五章。

第一章为前言,概述了课题的研究背景,并在此基础上提出了论文设想。

第二章为实验部分,介绍了主要试剂、仪器和论文工作中所涉及的荧光传感分子的合成方法与结构鉴定。

第三章系统研究了所合成的荧光传感分子 **PTMB** 系列在乙腈和乙腈-水混合溶剂中的光谱性质及其对 Cu^{2+} 的识别。

第四章研究了所合成的紫外吸收传感分子 **DMB** 系列在乙腈溶剂中的光谱性质及其对 Cu^{2+} 的识别。

第五章补充介绍了可方便检测 Cu^{2+} 的硫脲类配体 **DMPN**。

缩氨基硫脲类衍生物是良好的金属离子配体,能与多种金属离子发生配位作用。本文设计合成了系列缩氨基硫脲类荧光传感分子,研究了其对金属离子的识别。研究发现,苯甲醛缩氨基苯基硫脲衍生物在基态能与多种金属离子如 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Hg^{2+} 等发生类似的配位作用,与金属的结合常数也基本在同一个数量级,但唯有 Cu^{2+} 引起苯甲醛缩氨基苯基硫脲衍生物的荧光显著增强,并且荧光的强度和苯甲醛芳环上取代基的供电子能力有关。其中邻甲氧基苯甲醛缩氨基苯基硫脲 (**PTMB-OM**) 的荧光增强倍率最大,乙腈相中可达 35 倍。从应用角度看,在水相中对金属离子进行识别较在纯有机相中更具现实意义,我们讲识别的介质由乙腈拓展至水-乙腈二元混合溶剂中,结果表明即使于含 10% 水的乙腈溶液中 Cu^{2+} 的加入亦可导致 **PTMB-OM** 的荧光增强 15 倍,相同条件下其它离子对 **PTMB-OM** 的荧光光谱影响较小,故 **PTMB-OM** 有望成为水相中高灵敏、高选择性的铜离子荧光传感分子。

通过对铜离子和 **PTMB-OM** 反应产物的研究发现,缩氨基硫脲系列衍生物对 Cu^{2+} 的强选择性来源于 Cu^{2+} 在乙腈溶剂中的强氧化性, Cu^{2+} 可催化氧化

PTMB-OM 成为荧光量子产率很高的化合物 **PTMB-cycle**, 本文给出了成环产物的晶体结构, 阐明了 Cu^{2+} 可使受体分子荧光大幅增强的机理。

其次本文研究了苯甲酰苯胺类衍生物对金属离子的识别, 结果表明, Cu^{2+} 可以增强该类分子在乙腈中的紫外吸收光谱, 加入 Cu^{2+} 一定浓度内, 受体分子的吸光强度和所加 Cu^{2+} 浓度满足一定的函数关系, 而其他金属离子均不能影响受体分子的吸收光谱。故苯甲酰苯胺类衍生物可在有机溶剂中检测识别 Cu^{2+} 。

此外本文还得到了对 Cu^{2+} 选择性更好的硫脲类配体 **DMPN**。在其乙腈溶剂中加入 Cu^{2+} , 可使其吸收光谱发生明显的变化, 并伴随着溶液颜色的改变, 由无色变为紫红色, 肉眼可辨; 而其他金属离子对受体分子的吸收光谱均无明显影响。利用 **DMPN** 对 Cu^{2+} 独特的显色变化, **DMPN** 可作为有效的 Cu^{2+} 检测试剂。

关键词: 阳离子识别, 荧光增强, 铜离子, 缩氨基硫脲

Abstract

Heavy and transition metal ions play the important roles in many biological and environmental processes, in particular, Cu^{2+} is one of the necessary trace elements for the human body which ranks third in the human body only inferior to Fe^{3+} and Zn^{2+} . To design and synthesize chemosensors for Cu^{2+} has drawn much recent interest. Due to high sensitivity, intrinsic simplicity and remote sensing capacity, fluorescent sensors have been rapidly developed. Fluorescent sensing heavy and transition metal ions based on fluorescence enhancement is a subject of intensive recent interest.

This article consists of five chapters.

Chapter 1 briefly summaries the background of the research. The research to be carried out is presented in the same chapter.

Chapter 2 describes equipments, materials and methods involved in this dissertation. Synthetic details and characterization of sensor molecules are provided.

Absorption and fluorescence spectral properties of the synthesized receptors and their response to metal ions are reported in Chapter 3. These receptors based on benzaldehyde thiosemicarbazone (**PTMB**).

Chapter 4 reports Absorption spectral properties of the synthesized receptors and their response to Cu^{2+} ions. These receptors based on phenyl benzamide (**DMB**).

Chapter 5 additionally reports a ligand (**DMPN**) based on thiourea compound, which could detect Cu^{2+} conveniently.

Series **PTMB** derivatives were detailly studied as sensors for metal ions. It was found that **PTMB** could bind metal ions such as Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} and Ni^{2+} in a similar coordination manner in the ground state in acetonitrile, but only Cu^{2+} induces dramatic enhancement in the fluorescence of **PTMB** while other heavy and transition metal ions have little effect on it. The highest fluorescence enhancement factor was observed in 1-(2-Methoxybenzylidene)-4-phenylthiosemicarbazide (**PTMB-OM**) with a value of 35 in acetonitrile and was the biggest in **PTMB** series. **PTMB-OM** used as a fluorescent sensor for Cu^{2+} in acetonitrile and water mixtures was then examined. The fluorescence enhancement factor of **PTMB-OM** was up to 15 fold in the presence of Cu^{2+} even if in acetonitrile/water (9:1, v/v) mixture. Under the same conditions, other metal ions led to

minor changes in the fluorescence spectrum of **PTMB-OM**. It was therefore concluded that **PTMB-OM** could be employed as a potential fluorescent chemosensor for Cu^{2+} with high selectivity and sensitivity.

In the research of the production reacted by Cu^{2+} and **PTMB-OM**, We found that the high selectivity between Cu^{2+} and **PTMB-OM** comes from the strong oxidation ability of Cu^{2+} in acetonitrile. A ring compound (**PTMB-cycle**) with high Fluorescence quantum yields was made after the reaction between Cu^{2+} and **PTMB-OM**. We had reported the structure data of crystal, which could illustrate the mechanism of fluorescence enhancement of **PTMB-OM** in the presence of Cu^{2+} .

Furthermore, the series of phenyl benzamide (**DMB**) were synthesized. The effect of different metal cations on the ultraviolet absorption spectra in acetonitrile solution was studied. The experimental results showed that only Cu^{2+} induces dramatic enhancement in Absorption spectral of **DMB** derivatives while other heavy and transition metal ions have little effect on it.

Additionally, a higher selectivity and sensitivity receptor **DMPN** based on thiourea compound was prepared. The effect of different metal cations on the ultraviolet absorption spectra showed highly Cu^{2+} -selective absorbance intensity enhancing properties in acetonitrile solution. The selective and sensitive signaling behaviors was found to originate from the Cu^{2+} induced transformation of a colorless solution into a amaranth one, which could detected by nude eyes.

Key words: cation receptor, fluorescence enhancement, Cu^{2+} .

第一章 研究背景

第一节 阳离子识别与荧光传感

1987年Nobel化学奖授予了C. J. Pedersen和J. M. Lehn, 标志着化学的发展进入了一个新的时代, 在1992年, 已有专门的学术刊物——超分子化学(Supramolecular Chemistry)创刊,足见超分子化学在化学中的重要地位。分子化学主要研究原子间通过共价键结合形成的分子实体, 而超分子化学则是研究超分子中底物和受体通过分子间的相互作用力而结合成的一种实体。超分子体系具备三种特定的功能: 分子识别、运输作用和催化反应。

分子识别是超分子化学的核心研究内容之一, 它是分子传递和酶催化的基础。分子识别最初被有机化学家和生物化学家用来在分子水平上研究生物体系中的化学问题而提出, 曾以“锁与钥匙”的配合来描述分子间专一性结合。随着分子识别机制的深入研究, 特别是随着超分子化学的发展, 分子识别在合成化学、生命科学、材料科学及信息科学中起着愈来愈重要的作用。所谓分子识别是指主体(受体)对客体(底物)选择性结合并产生某种特定功能的过程。它们不是靠传统的共价键力, 而是靠称为非共价键力的分子间的作用力, 如范德华力(van der Waals)(包括离子-偶极、偶极-偶极和偶极-诱导偶极相互作用)、疏水相互作用和氢键等。识别过程可能引起体系的电学、光学性质及构象的变化, 也可能引起化学性质的变化。这些变化意味着化学信息的存储、传递及处理。

分子识别包括对中性分子和离子的识别, 本章主要介绍阳离子的识别。早在二十世纪六十年代末期, Pedersen首次发现了冠醚化合物,并研究了阳离子与冠醚间高选择性配位作用^[1]; Lehn开展了穴醚化合物与阳离子配位作用研究^[2]; Cram提出了主客体化学这一概念^[3]。到二十世纪七十年代, 碱金属、碱土金属和铵离子的配位化学研究引起了极大的关注, 使阳离子识别迅速成为超分子化学领域的研究热点。

当客体与受体分子的识别基团结合时,可诱导受体的物理或化学性质发生改变, 并转换为可检测的宏观信号如光学信号(吸光度或荧光强度、寿命和峰位置)的变化、核磁共振化学位移的变化和电化学性质(电位)的变化等, 该过程即为传感。

较其它传感形式而言，荧光/磷光检测法不仅方法简便，而且在灵敏度、选择性、响应时间、现场测定(如荧光成像技术) 以及利用光纤进行远距离检测方面均有其突出优点。因此在传统的主体分子上修饰荧光团以构造的超分子荧光/磷光传感器用于识别金属离子的研究颇受重视，新的研究成果不断涌现。此类光敏超分子体系识别和检测金属离子的基本原理是基于主体分子对离子的识别，荧光团则起信号转换作用。通过将主体分子的识别信息转换为光信号,并以荧光基团的光物理性质来表达,如荧光的增强或减弱、光谱的移动、荧光寿命的变化等，最终实现离子的检测。

与其它化学传感器相似，荧光传感器包含两个单元，即识别基团和荧光团。二者可由联接臂相联或直接相联于同一共轭体系中，如图1.1所示。

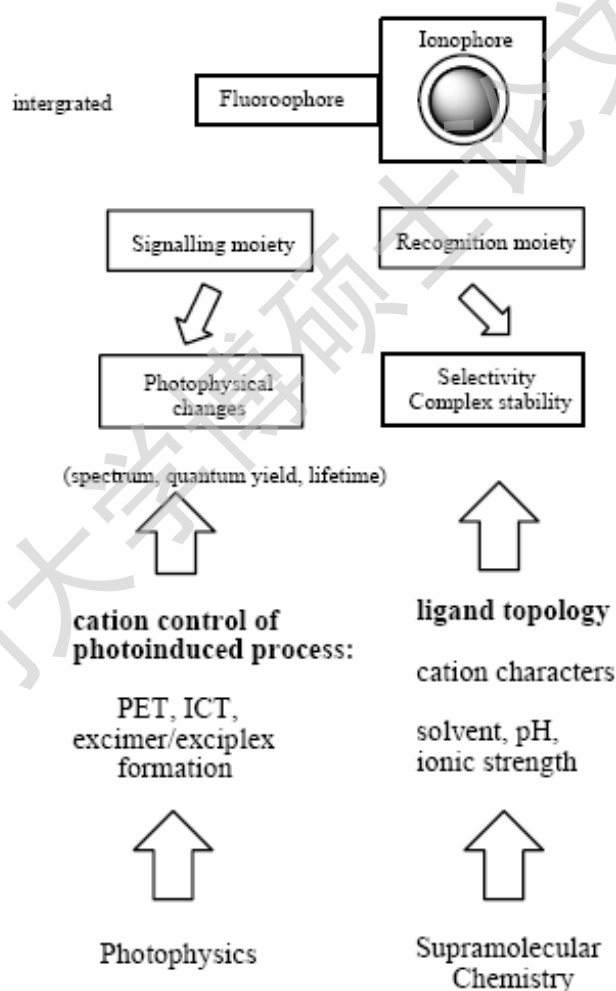


Figure1.1 Main aspects of fluorescent molecular sensors for guest recognition.

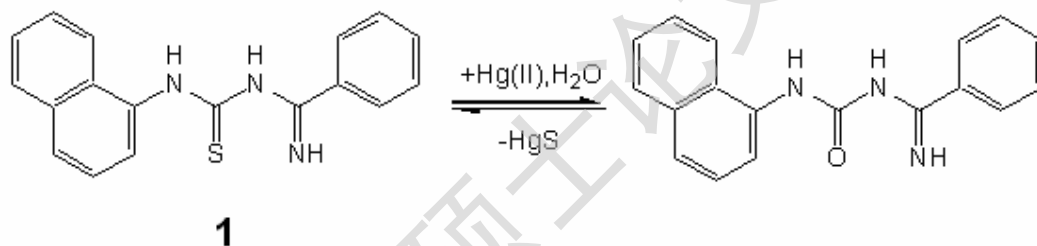
荧光团可起信息转化的作用，即将识别信息转化为光学信号，识别的选择性及效率的高低与识别基团的几何形状、客体的半径、荷电量以及溶液(pH值和离子强度)等因素有关。涉及的信号转化机理有电子转移、电荷转移、能量转移、激基缔合物/激基复合物的形成或消失等^[4-7]。近年来，一种基于受体和底物高度选择性的荧光化学剂量法得到了广泛的关注。

第二节 基于荧光化学剂量法对阳离子的识别

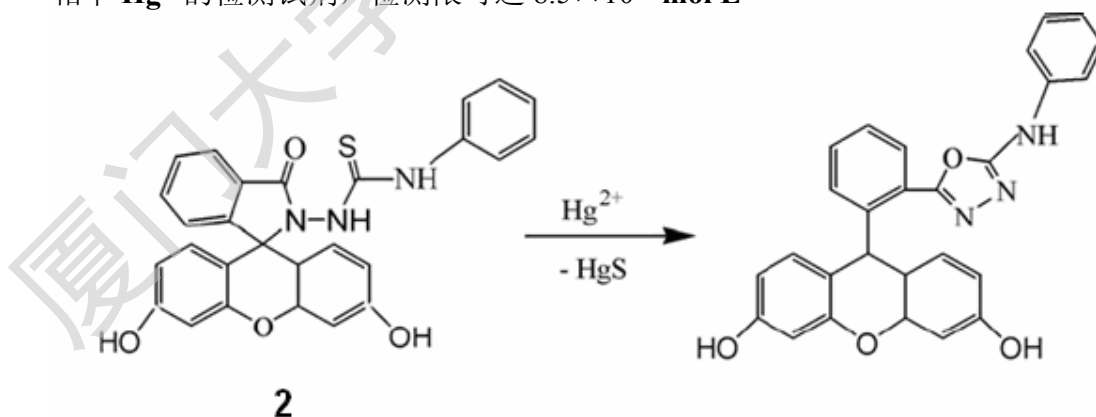
该法识别原理分为两种形式：一是利用特定的化学反应，分析底物与受体发生化学反应，生成新的物种，使受体的荧光改变，从而达到识别底物的目的；另一种是分析底物作为某一反应的催化剂，加速受体转变为荧光性质不同的其它物质。该方法可利用特定的反应识别特定的底物，大大提高识别的选择性。

近年来，荧光化学剂量法得到了广泛的重视，但由于底物和受体之间难以达到高度的选择性，基于荧光化学剂量法识别阳离子的报道并不多见。

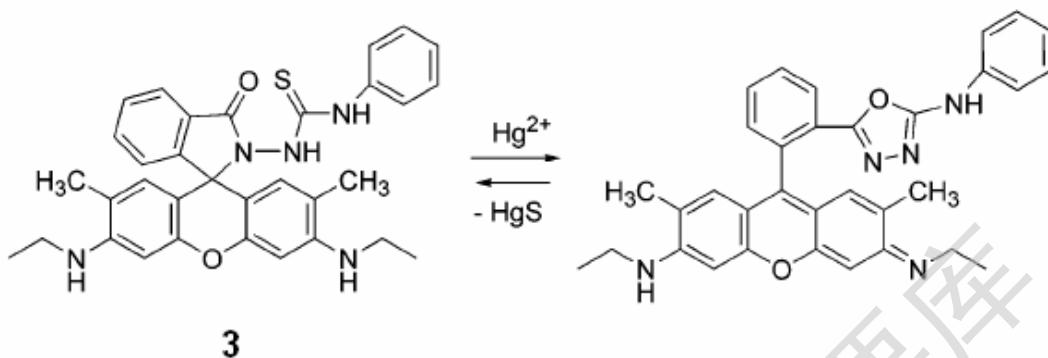
Ute Resch-Genger课题组^[8]设计合成了噻重氮衍生物分子**1**，阳离子中只有 Hg^{2+} 可夺取分子**1**中的S原子而使**1**转变为相应的脲分子，后者的荧光强度显著增强，因而分子**1**可选择性传感 Hg^{2+} 。



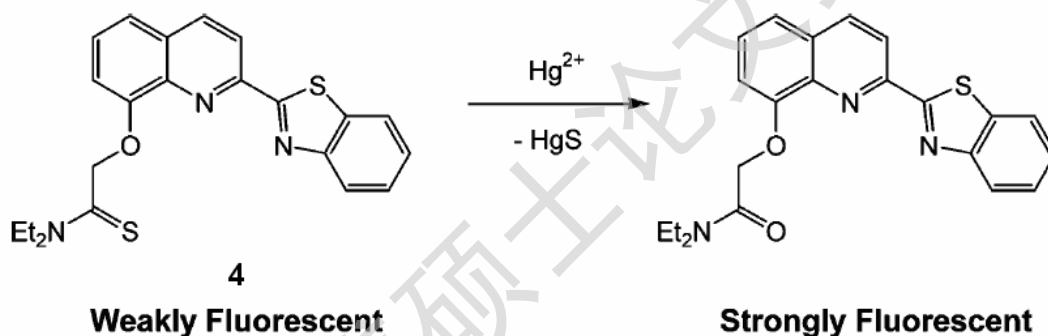
Yang等^[9]合成了氨基硫脲类化合物**2**，在水相中**2**的荧光量子产率低， Hg^{2+} 的加入可使**2**直接脱硫而成为相应的氧化物，后者具有强荧光。因而分子**2**可作为水相中 Hg^{2+} 的检测试剂，检测限可达 $8.5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$



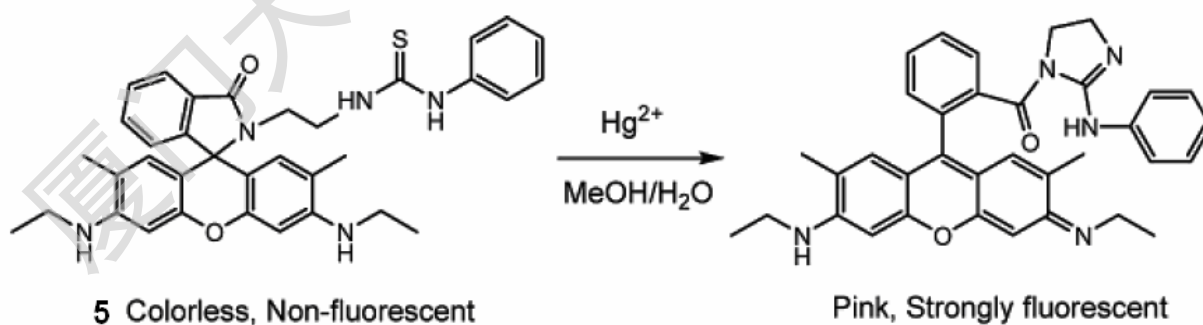
Jinsung Tae等^[10]设计了类似的氨基硫脲类化合物**3**，在甲醇-水(v/v=1/4)的混和溶剂中 Hg^{2+} 的加入，可使分子**3**产生类似的氧化还原反应，所得的产物荧光量子产率极高($\Phi_f=0.52$)。



Song 等^[11]合成了硫代酰胺衍生物 **4**，**4** 的荧光量子产率低，在含 30% 水的乙腈溶剂中加入 Hg^{2+} ，可使分子 **4** 直接脱硫，而得到强荧光的氨基化合物。



Kim 研究组^[12]设计合成的罗丹明内酰胺类化合物 **5**，在含水 10% 的甲醇溶剂中加入 Hg^{2+} 可使受体分子发生环化反应，荧光强度显著增强，并伴随着溶液颜色的改变，由无色逐渐变为粉红色。



Czarnik 等^[13]合成了氨基酸类分子 **6**，在乙腈-水 ($v/v=1/4$) 的混和溶剂中加入 Cu^{2+} 可催化氨基酸水解，获得了有强荧光的产物，实现了对 Cu^{2+} 的识别，在 Cu^{2+} 浓度为 $0-2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 范围内，受体分子的荧光强度和所加入的 Cu^{2+} 满足很好的线性关系。

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