

学校编码: 10384

密级 \_\_\_\_\_

学号: 20520061151908

廈門大學

硕士学位论文

若干化学计量方式的分子传感器的合成及应用研究

Investigation on the Synthesis and Application of Some  
Chemodosimeters

邓武剑

指导教师: 郑洪 副教授

专业名称: 分析化学

论文提交日期: 2009 年 6 月

论文答辩时间: 2009 年 6 月

学位授予日期: 2009 年 月

2009 年 6 月

**Investigation on the Synthesis and Application of Some  
Chemodosimeters**

A Dissertation Submitted for the Degree of  
Master of Science

By

**Wu-Jian Deng**

**Supervisor: Associate Prof. Hong Zheng**

Department of Chemistry, Xiamen University

June 2009

# 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

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密 ( ), 在            年解密后适用本授权书。

2、不保密 (  )

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名: \_\_\_\_\_

日期:        年    月    日

导师签名: \_\_\_\_\_

日期:        年    月    日

## 摘要

分子传感器的重要特征就是能够将物质的化学组成信息转换为可测量的光电信号，因而具有灵敏度高、操作简便、易于实现快速检测的优点。由于它在能源、环境、生物、卫生防疫、军事国防中的重要应用，已成为目前国际分析化学前沿性研究热点之一。而基于不可逆特异性化学反应的化学计量方式的光学分子探针，因其识别的专一性和较好的灵敏度而备受关注。香豆素和花菁染料具有良好的光谱性能和生物相容性，在分子传感器的设计当中已有广泛的应用。本文在前人工作的基础上根据一些特异性化学反应设计合成了若干光学分子传感器。本论文共分四章，分别包括以下内容：

第一章，绪论。首先简要介绍了光学分子传感器的基本概念、研究现状和发展趋势；其次重点概括了常见阴离子、过渡金属离子以及一些小分子光学分子传感器的研究现状和进展；最后，对这些相关研究进行分析总结，结合本实验室的工作基础和现有条件，提出本论文的研究设想。

第二章，介绍了 N, N-二甲胺基硫代甲酰基 (DMTC) 保护的 7-羟基香豆素化合物作为  $\text{Hg}^{2+}$  荧光化学传感器的研究内容。根据汞离子的亲疏性质，我们设计合成了以 DMTC 为识别位点，同时又作为分子探针中的羟基保护基团的香豆素化合物作为水相中汞离子的化学计量传感器。在最佳条件下，基于探针分子在 453 nm 处的荧光增强和汞离子浓度存在良好的线性关系，我们建立了一种直接测定水样中汞离子浓度的荧光光度法。由于汞离子诱导分子探针发生了不可逆的化学反应，因此该法对汞离子具有高度的选择性和专一性，而且可进行半定量测定。

第三章 介绍了七次甲基花菁作为  $\text{CN}^-$  比色化学传感器的研究内容。根据氰根离子的亲核反应性质，我们设计合成了具有能够发生亲核进攻反应位点的七次

甲基花菁分子，并建立了一种近红外区检测氰根离子的新方法。该法具有高度的选择性，氰根离子的加入使得体系溶液颜色由绿色变为黄色，表明该传感体系可用于氰根离子的半定量“裸眼”检测，且测定波长位于近红外区，降低了生物分子或者基质背景的干扰。

第四章 将研究中对其他体系的探索做一个总结和归纳，希望能对该领域研究的后来者有所启发和帮助。

**关键词：**分子传感器； 汞离子； 氰根离子

## Abstract

Optical molecular chemosensors (OMCSs) obtain one of the most important point is that it can transform the informations of chemical composition in substance to the analytical useful signals. So it has the advantage of high sensitivty, easily operate and fastly detection. Owing to the application in the field of energy, environment,biology, sanitation and national defence. OMCS has become one of front hotspot in the current internatinal analytical chemistry field. Much considerable efforts have been focused on the research of the OMCS that based on the irreversible and specific reaction due to their high selectivity and nice sensitivity. Coumarins and cyanine dyes,known by their good spectral performance and consistence to the biology system,have found application in the design of new OMCS. We have developed several new optical chemosensors in this reserch on the basis of previous work of predecessor and some irreversible reactions. This dissertation consists of four chapters and summarized as follows:

In chapter 1, a general introduction to the concept and development of optical molecular chemosensors was presented. Then,emphasis was paid on the developments of optical molecular chemosensors for anions,transition metal ions and some small moleculars. Finally, based on the reports of interrelated literatures and the experimental results we had obtained, the objective of this dissertation was proposed.

In chapter 2, a chemosensor for  $\text{Hg}^{2+}$  based on the 7-hydroxycoumarin proteced by N, N-dimethylthiocarbamate(DMTC) has been studied. Based on the  $\text{Hg}^{2+}$ -promoted desulfurization, we design the chemodosimeter contains DMTC serve as recgnition unit for  $\text{Hg}^{2+}$  and the proteced group for coumarin as well. On the optimum conditions,the fluorecence intensity of the system at 453nm with good relationship to the concentration of  $\text{Hg}^{2+}$ . Based on these facts,a fluorometry method was developed for the deternination of  $\text{Hg}^{2+}$ . Because the  $\text{Hg}^{2+}$ -promoted reaction is

irreversible, the chemosodimeter possesses the specificity and high selectivity for mercury ion in aqueous solution and semi-quantitative determination is possible.

In chapter 3, a chemosensor for cyanide ion based on heptamathine cyanine dyes has been studied. Due to the nucleophilic property of  $\text{CN}^-$ , we developed a chemosensor contains the nucleophilic reaction spot, and established a new fluorometric method for cyanide ions at the near-infrared (NIR) wavelength. This method has the highly selectivity, the addition of cyanide ion could change the solution color from green to yellow. It suggests that this system can serve as a "naked-eye" indicator for cyanide, in addition the NIR chemosensor could readily overcome the background interferences from bio-molecular or matrix.

In chapter 4, the studies on other compounds as molecular chemosensors in my experiments were summarized. I hope it would be helpful for the people who engage in the research of this field.

**Keywords:** chemosensor, mercury ion, cyanide ion.



目 录

摘 要 .....	I
Abstract.....	III
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
<b>第一节 光学分子传感器概论 .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 光学分子传感器的概述 .....	1
1.1.2 光学分子传感器的设计原理 .....	2
<b>第二节 阴离子化学传感器 .....</b>	<b>3</b>
1.2.1 引言 .....	3
1.2.2 阴离子荧光化学传感器 .....	5
1.2.3 阴离子比色化学传感器 .....	9
<b>第三节 金属离子化学传感器 .....</b>	<b>12</b>
1.3.1 引言 .....	12
1.3.2 金属离子荧光化学传感器 .....	13
1.3.3 金属离子比色化学传感器 .....	16
<b>第四节 中性分子化学传感器 .....</b>	<b>19</b>
<b>第五节 论文设想和目标 .....</b>	<b>21</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>22</b>
<b>第二章 7-羟基香豆素衍生物对 Hg<sup>2+</sup> 的增强型荧光识别与传感 .....</b>	<b>27</b>
<b>第一节 分子探针的设计思路 .....</b>	<b>27</b>
<b>第二节 分子探针的合成与表征 .....</b>	<b>27</b>
2.2.1 仪器 .....	27

2.2.2 试剂 .....	28
2.2.3 分子探针的合成与表征 .....	28
<b>第三节 香豆素的羟基脱保护反应用于 <math>\text{Hg}^{2+}</math> 的识别与传感 .....</b>	<b>29</b>
2.3.1 引言 .....	29
2.3.2 实验方法 .....	30
2.3.3 结果与讨论 .....	31
2.3.4 选择性 .....	34
2.3.5 共存离子的作用 .....	35
2.3.6 工作曲线 .....	36
2.3.7 机理探讨 .....	37
2.3.8 结论 .....	39
<b>参考文献 .....</b>	<b>39</b>
<b>第三章 七次甲基花菁用于 <math>\text{CN}^-</math> 的显色传感 .....</b>	<b>43</b>
第一节 引言 .....	43
第二节 探针分子的设计思路 .....	44
第三节 探针分子的合成与表征 .....	45
3.3.1 仪器 .....	45
3.3.2 试剂 .....	45
3.3.3 分子探针的合成与表征 .....	46
第四节 实验结果与讨论 .....	48
3.4.1 实验方法 .....	48
3.4.2 结果与讨论 .....	48
3.4.2.1 光谱特性 .....	48
3.4.2.2 实验条件优化 .....	49
3.4.2.3 选择性 .....	52
3.4.2.4 工作曲线 .....	53
3.4.3 机理探讨 .....	54

3.4.4 结论 .....	56
参考文献 .....	56
<b>第四章 探索性工作总结 .....</b>	<b>60</b>
第一节 对于 CN <sup>-</sup> 传感体系的探索 .....	60
第二节 对于 Cu <sup>2+</sup> 传感体系的探索 .....	60
第三节 其他体系的探索 .....	62
参考文献 .....	63
硕士阶段发表或交流的文章 .....	64
致 谢 .....	65

**CONTENT**

<b>Abstract in Chinese .....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English .....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Brief introduction to optical molecular chemosensors .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Summarization if optical molecular chemosensors .....	1
1.1.2 Basic principles of designing optical molecular chemosensors.....	2
<b>1.2 Molecular chemosensors for anions .....</b>	<b>3</b>
1.2.1 Introduction.....	3
1.2.2 Fluorescent chemosensors for anions .....	5
1.2.3 Colorimetric chemosensors for anions.....	9
<b>1.3 Molecular chemosensors for metal ions .....</b>	<b>12</b>
1.3.1 Introduction.....	12
1.3.2 Fluorescent chemosensors for metal ions .....	13
1.3.3 Colorimetric chemosensors for metal ions .....	16
<b>1.4 Molecular chemosensors for neutral moleculars .....</b>	<b>19</b>
<b>1.5 The objective of this dissertation .....</b>	<b>21</b>
<b>References .....</b>	<b>22</b>
<b>Chapter 2 Coumarin-Based fluoresecnt chemosensor for Hg<sup>2+</sup> .....</b>	<b>27</b>
<b>2.1 The design idea of the probe molecular .....</b>	<b>27</b>
<b>2.2 Synthesis and characterization of the probe molecular .....</b>	<b>27</b>
2.2.1 Apparatus .....	27
2.2.2 Reagents.....	28
2.2.3 Synthesis and characterization of the probe molecular.....	28

**2.3 Recognition of Hg<sup>2+</sup> based on the deprotection of 7-hydroxycoumarin** 错误!  
未定义书签。 29

2.3.1 Introduction.....	29
2.3.2 Experimental.....	30
2.3.3 Results and discussion.....	31
2.3.4 Selectivity.....	34
2.3.5 Effect of coexisting ions.....	35
2.3.6 Calibration graphs.....	36
2.3.7 Discussion about the mechanism.....	37
2.3.8 Conclusion.....	39
<b>References.....</b>	<b>39</b>

**Chapter 3 Heptamethine Cyanine-based colorimetric chemosensor for CN<sup>-</sup>**.....43

<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>43</b>
<b>3.2 The design idea of the probe molecular.....</b>	<b>44</b>
<b>3.2 Synthesis and characterization of the probe molecular.....</b>	<b>45</b>
3.3.1 Apparatus.....	45
3.3.2 Reagents.....	45
3.3.3 Synthesis and characterization of the probe molecular.....	46
<b>3.4 Results and discussion.....</b>	<b>48</b>
3.4.1 Experimental.....	48
3.4.2 Results and discussion.....	48
3.4.2.1 Spectral characteristics.....	48
3.4.2.2 Optimization of experimental conditions.....	49
3.4.2.3 Selectivity.....	52
3.4.2.4 Calibration graphs.....	53
3.4.3 Discussion about the mechanism.....	54

## CONTENT

---

3.4.4 Conclusion .....	56
<b>References .....</b>	<b>56</b>
<b>Chapter 4 The exploration of other chemosensors .....</b>	<b>60</b>
4.1 The exploration of chemosensors for $\text{CN}^-$ .....	60
4.2 The exploration of chemosensors for $\text{Cu}^{2+}$ .....	60
4.3 Others .....	62
References .....	63
Publications during author's studying for Master Degree .....	64
Acknowledgements .....	65

## 第一章 绪论

### 第一节 光学分子传感器概论

分子识别是超分子化学的核心研究内容之一，最早是由有机化学家和生物化学家在分子水平上模拟天然化合物所提出的。分子识别是指不同分子间的一种特殊的、专一的相互作用，它既满足相互作用的分子间的空间匹配要求，也满足分子间各种次级键力的匹配，可形象地描述为锁和钥匙间的相互关系。在超分子体系中，受体分子与底物分子遭遇时，两者相互选择、协同形成次级键；或者受体分子按底物分子的尺寸，通过次级键构筑适合底物分子居留的孔穴结构。因此，分子识别本质上是指主体分子（受体）对客体分子（底物）选择性结合并产生某种特定功能的过程。分子传感器是“分子识别”研究在分析科学新的发展需求下的一种应用形式，由于它在环境或生物微观系统的组织和结构探索方面有着重要应用，所以具有深远的学术意义和光明的应用前景。目前，分子传感器已成为当今分析化学领域中最有生命力和探索空间的研究热点之一。

#### 1.1.1 光学分子传感器的概述

分子传感器是一类可以根据待测目标物种的存在而改变自身的某些理化性质（如颜色、光学信号、电化学信号等），从而具有“报告”功能的分子。光学分子传感器是以光学信号的变化来报告目标物种出现的一类分子传感器，与传统的器件传感器相比，具有以下优点：首先，光信号穿透性强而又对生命体无损伤或损伤很小；其次，光信号的导出不需要与传感器（分子）建立电学的“接口”联系；三，光信号具有很好的空间、时间分辨性和大的信噪比，且便于在信号“有”/“无”之间进行切换；四，光信号的检测具有突出的高灵敏度优势，同时又可以通过显微技术进行进一步的信号放大；五，光是一种可视化信号，通过显微镜或成像技术可以进行直观的原位监测。正是由于这些独特的优点使其满足了探索研究生命微观体系精细组成和结构信息的要求，因而光学分子传感器的设

计成为分子识别与传感的主流。

### 1.1.2 光学分子传感器的设计原理

一般来说，光学分子传感器包含两个亚单元：一是识别单元，另一是信号单元。前者用于选择性的与目标物种（客体）进行作用，后者则把这种作用引起的受体分子的构型变化通过特定的光学信号显示出来<sup>[1]</sup>。识别单元和信号单元可由联接臂或直接相联在同一共轭体系中。根据传感过程是否可逆可将光学分子传感器分成两大类：可逆型光学分子传感器和不可逆型光学分子传感器。

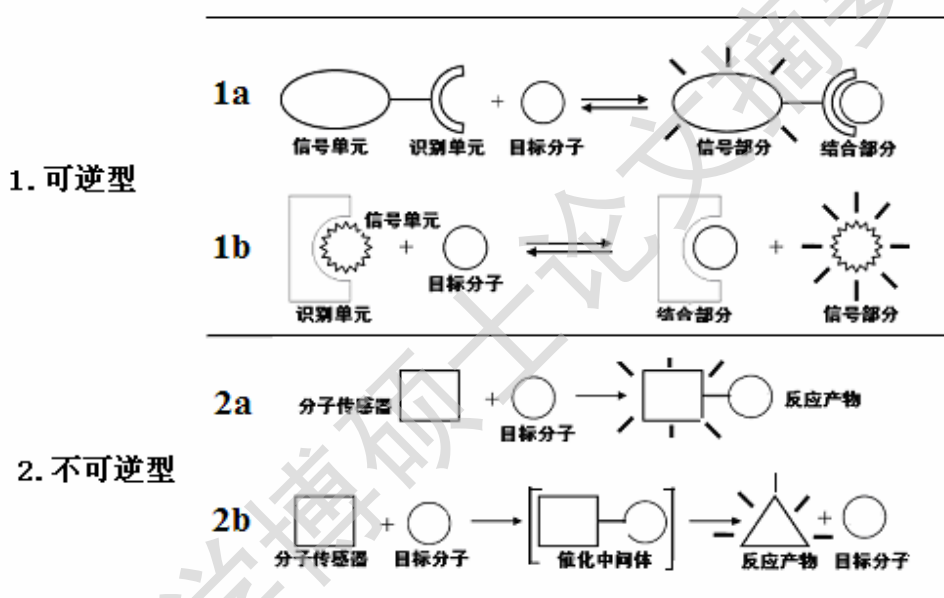


Figure 1.1 光学分子传感器的基本构建方式

#### 一、可逆型光学分子传感器

根据识别单元和信号单元的连接方式不同，可逆型光学分子传感又可分为两种：i) 识别单元和信号输出单元通过共价键连接（Figure 1.1-1a）。当识别基团与目标物种选择性结合后，影响了受体分子中信号基团的光物理过程，如分子内电荷转移（Intramolecular Charge Transfer, ICT）、光诱导电子转移（Photoinduced Electron Transfer, PET）、电子能量转移（Electronic Energy Transfer, EET）、信号基团之间的单体-激基缔合物（Monomer-Excimer）平衡、或者信号基团的结构刚性等，导致信号基团发光性质的改变，从而达到传感的目的。ii) 识别单元与信号单元以较弱的配位作用形成配位复合物（Figure 1.1-1b），目标物种进入传感体系时，由于其与识别单元的结合能力更强，便取代信号单元占据识别位点，而信号单元游离到溶液中去，根据信号单元结合态与游离态的构象不同所引起的



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库