

学校编码: 10384  
学号: 20520081151631

分类号\_\_\_\_\_ 密级\_\_\_\_\_  
UDC\_\_\_\_\_

廈門大學

硕士学位论文

离子识别与席夫碱化合物的顺反异构化研究

Studies on Ions Recognition and *Cis-Trans* Isomerization of  
Schiff Base Compounds

马杰

指导教师姓名: 林丽榕 副教授  
专业名称: 无机化学  
论文提交日期: 2011 年 5 月  
论文答辩时间: 2011 年 6 月  
学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_  
评 阅 人: \_\_\_\_\_

2011 年 5 月

Master Dissertation

**Studies on Ions Recognition and *Cis-Trans*  
Isomerization of Schiff Base  
Compounds**

Jie Ma

*Supervisor*

*Associate professor* Li-Rong Lin

*Department of chemistry, Xiamen University*

*Xiamen, 361005*

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人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其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

<b>目 录</b>	
本论文有关化合物的缩写符号及结构式.....	v
摘 要.....	I
Abstract.....	II
<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 细胞内离子识别与显微荧光成像</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 研究背景.....	1
1.1.2 金属离子荧光探针.....	2
1.1.3 阴离子荧光探针.....	18
1.1.4 课题的提出.....	22
<b>1.2 顺反异构化合物研究概述</b> .....	<b>22</b>
1.2.1 含 C=C 双键化合物的顺反异构.....	23
1.2.2 含 N=N 双键化合物的顺反异构.....	28
1.2.3 含 C=N 双键化合物的顺反异构.....	31
1.2.4 课题的提出.....	33
参考文献.....	34
<b>第二章 Zn<sup>2+</sup>离子生物荧光探针和阴离子识别研究</b> .....	<b>42</b>
<b>2.1 引言</b> .....	<b>42</b>
<b>2.2 实验部分</b> .....	<b>43</b>
2.2.1 主要试剂.....	43
2.2.2 主要仪器与实验方法.....	44
<b>2.3 结果与讨论</b> .....	<b>46</b>
2.3.1 探针响应 Zn <sup>2+</sup> 离子的吸收光谱研究.....	46
2.3.2 探针响应 Zn <sup>2+</sup> 离子的荧光发射光谱研究.....	48
2.3.3 探针响应细胞内 Zn <sup>2+</sup> 离子的显微荧光成像研究.....	50
2.3.4 配合物 ZnL <sub>2</sub> 与 Zn <sub>2</sub> L <sub>2</sub> 的晶体结构分析.....	51
2.3.5 ZnL <sub>2</sub> 晶体的热重分析.....	53
2.3.6 ZnL <sub>2</sub> 晶体与 Zn <sub>2</sub> L <sub>2</sub> 晶体的固体荧光光谱.....	54
2.3.7 ZnL <sub>2</sub> 与阴离子作用的吸收光谱研究.....	54
2.3.8 ZnL <sub>2</sub> 识别醋酸根离子的机理探讨.....	56
2.3.9 ZnL <sub>2</sub> 与阴离子作用的荧光光谱研究.....	56
<b>2.4 本章小结</b> .....	<b>58</b>
参考文献.....	59
<b>第三章 席夫碱化合物的 C=N 双键光致顺反异构化研究</b> .....	<b>61</b>
<b>3.1 引言</b> .....	<b>61</b>
<b>3.2 实验部分</b> .....	<b>62</b>
3.2.1 主要试剂.....	62
3.2.2 主要仪器与实验方法.....	62
3.2.3 目标化合物的合成与表征.....	63
3.2.4 其它席夫碱化合物的合成.....	64
<b>3.3 实验结果讨论</b> .....	<b>64</b>
3.3.1 溶液中的光致变色机理研究.....	64
3.3.2 固体状态下的光致变色机理探讨.....	68

3.3.3 自发对称性破缺研究.....	72
3.4 本章小结.....	77
参考文献.....	78
第四章 水杨醛席夫碱衍生物识别硫酸根离子研究.....	80
4.1 引言.....	80
4.2 实验部分.....	80
4.2.1 主要试剂.....	80
4.2.2 主要仪器与实验方法.....	81
4.2.3 主体化合物的合成.....	81
4.3 结果与讨论.....	82
4.3.1 主体分子 1 的晶体结构分析.....	82
4.3.2 主体分子 1 对硫酸根离子作用的吸收光谱研究.....	82
4.3.3 识别机理探讨.....	83
4.4 其它工作.....	84
4.4.1 手性席夫碱晶体 3 的单晶结构分析.....	84
4.5 本章小结.....	86
参考文献.....	87
全文小结和未来工作展望.....	88
附录一 核磁谱图.....	90
附录二 部分晶体结构参数.....	93
攻读硕士学位期间发表的文章.....	97
致 谢.....	98

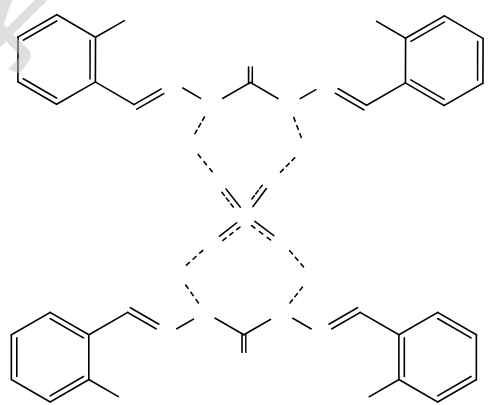
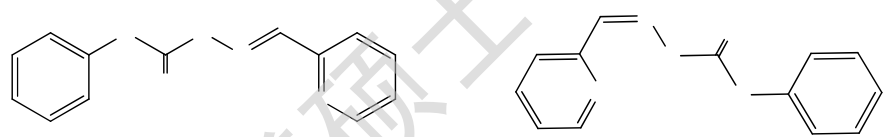
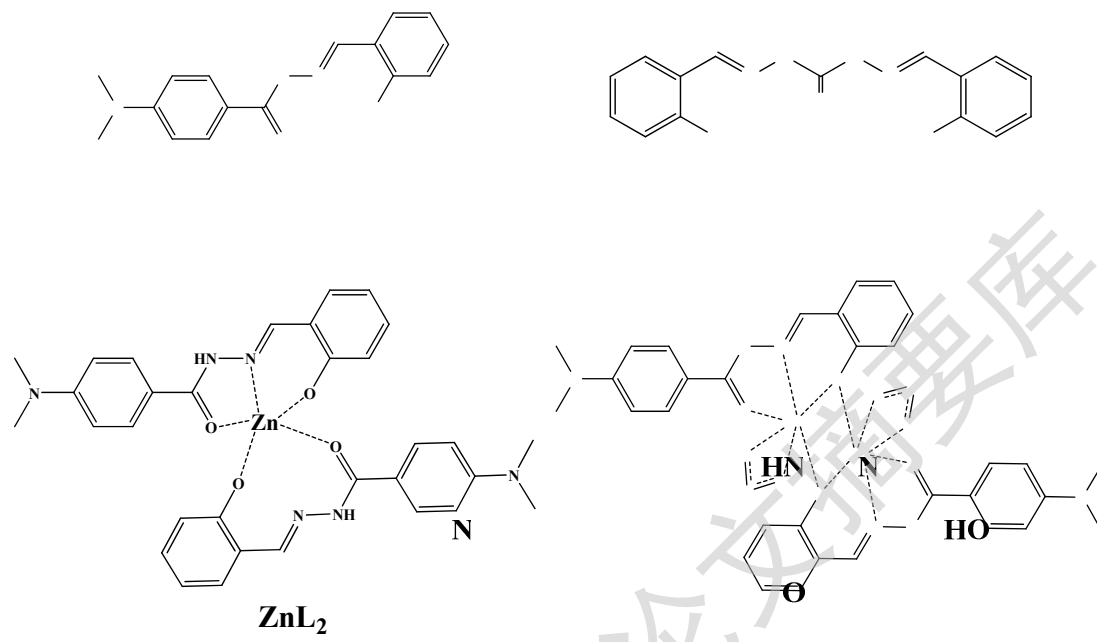
## Contents

<b>Abbreviation symbols and chemical structures of the related compounds</b> .....	<b>v</b>
<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>II</b>
<b>Chapter I Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Recognition of ions in cell and its fluorescence microscopic imaging</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 Background .....	1
1.1.2 Fluorescent probes for metal ions .....	2
1.1.3 Fluorescent probes for anions .....	18
1.1.4 Objectives of the subject .....	22
<b>1.2 Overview of compounds with <i>cis-trans</i> isomerism</b> .....	<b>22</b>
1.2.1 Isomerization of compounds with C=C double bond .....	23
1.2.2 Isomerization of compounds with N=N double bond .....	28
1.2.3 Isomerization of compounds with C=N double bond .....	31
1.2.4 Objectives of the subject .....	33
<b>Reference</b> .....	<b>34</b>
<b>Chapter II Zn<sup>2+</sup> ion fluorescent probe and anion recognition</b> .....	<b>42</b>
<b>2.1 Introduction</b> .....	<b>42</b>
<b>2.2 Experimental section</b> .....	<b>43</b>
2.2.1 Reagents .....	43
2.2.2 Apparatus and experimental methods .....	44
<b>2.3 Results and discussion</b> .....	<b>46</b>
2.3.1 Absorption spectra of the probe response to Zn <sup>2+</sup> .....	46
2.3.2 Fluorescence spectra of the probe response to Zn <sup>2+</sup> .....	48
2.3.3 Zn <sup>2+</sup> fluorescence microscopic imaging in cell dyed by the probe .....	50
2.3.4 XRD analysis of ZnL <sub>2</sub> 、 Zn <sub>2</sub> L <sub>2</sub> .....	51
2.3.5 TGA analysis of ZnL <sub>2</sub> crystal .....	53
2.3.6 The solid fluorescence of ZnL <sub>2</sub> and Zn <sub>2</sub> L <sub>2</sub> .....	54
2.3.7 Absorption spectra of ZnL <sub>2</sub> response to anions .....	54
2.3.8 The proposed mechanism of ZnL <sub>2</sub> recognizing acetate anion .....	56
2.3.9 Fluorescence spectra of ZnL <sub>2</sub> response to anions .....	56
<b>2.4 Summary of this chapter</b> .....	<b>58</b>
<b>Reference</b> .....	<b>59</b>
<b>Chapter III The <i>cis-trans</i> isomerization of C=N double bond</b> .....	<b>61</b>
<b>3.1 Introduction</b> .....	<b>61</b>
<b>3.2 Experimental section</b> .....	<b>62</b>
3.2.1 Reagents .....	62
3.2.2 Apparatus and experimental methods .....	62
3.2.3 Syntheses and characterizations of the title compound .....	63
3.2.4 Synthesis of Other schiff base compounds .....	64
<b>3.3 Results and discussion</b> .....	<b>64</b>
3.3.1 The photochromic mechanism in solution .....	64
3.3.2 The photochromic mechanism in solid state .....	68

3.3.3 Spontaneous chiral symmetry breaking of the title compound .....	72
<b>3.4 Summary of this chapter .....</b>	<b>77</b>
<b>References .....</b>	<b>78</b>
<b>Chapter IV The study of salicylaldehyde schiff base compound (1) recognition of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> .....</b>	<b>80</b>
<b>4.1 Introduction .....</b>	<b>80</b>
<b>4.2 Experimental section .....</b>	<b>80</b>
4.2.1 Reagents .....	80
4.2.2 Apparatus and experimental methods .....	81
4.2.3 Synthesis of Host complex <b>1</b> .....	81
<b>4.3 Results and discussion .....</b>	<b>82</b>
4.3.1 Crystal structure analysis of <b>1</b> .....	82
4.3.2 Absorption spectra of <b>1</b> response to to SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	82
4.3.3 Discussion of the recognition mechanism .....	83
<b>4.4 Others .....</b>	<b>84</b>
4.4.1 Crystal structure analysis of chiral crystal <b>3</b> .....	84
<b>4.5 Summary of this chapter .....</b>	<b>86</b>
<b>References .....</b>	<b>87</b>
<b>Summary and outlook .....</b>	<b>88</b>
<b>Appendix I <sup>1</sup>HNMR spectra .....</b>	<b>90</b>
<b>Appendix II Parameters of some crystals' structure .....</b>	<b>93</b>
<b>Publications list during master study .....</b>	<b>97</b>
<b>Acknowledgement .....</b>	<b>98</b>



## 本论文有关化合物的缩写符号及结构式



厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

本论文涉及两个主题内容的研究：离子识别研究和 C=N 双键的顺反异构化研究。

过渡金属离子广泛存在于自然界中，在环境和生物体内发挥着重要的作用。其中  $\text{Zn}^{2+}$  离子分布于多种人体细胞和体液中，参与了很多生物学过程。因此，荧光法检测  $\text{Zn}^{2+}$  离子，尤其是活体细胞和组织中的  $\text{Zn}^{2+}$  离子的实时可视化的荧光检测是近年来化学家非常关注的热点课题之一。本文合成了对  $\text{Zn}^{2+}$  离子具有特异性识别的荧光探针，并研究了活体细胞内  $\text{Zn}^{2+}$  离子的识别与荧光成像。

磷酸二氢根与醋酸根阴离子在许多化学和生物过程中扮演着至关重要的角色，此类阴离子的荧光探针也是层出不穷。某些具有独特立体化学构象的金属配合物能够提高识别阴离子的专一性，并有可能实现在强极性溶剂如纯水中进行阴离子识别。本文以锌配合物作为荧光受体分子应用于上述阴离子的识别，可以在基态下识别醋酸根离子，在激发态下识别磷酸二氢根离子，且有良好的抗干扰能力，并探讨了配合物对醋酸根离子的识别机理。

本文对一种在固体状态下具有光致变色性质的水杨醛席夫碱进行了深入研究，应用 X-射线单晶衍射等方法确定了化合物在非质子性溶剂中的变色机理为光致 C=N 双键的顺反异构化；并通过晶体结构的变化推测出化合物在固体状态下的变色机理为 HT (hula-twist) 机理的 C=N 双键的顺反异构化。同时，用圆二色光谱及晶体结构阐述了该化合物结晶过程中表现出的不同手性性质。

此外，文中还得到了本课题组合成的一种水杨醛席夫碱类识别阴离子的主客体化合物的晶体结构，并对主体分子识别硫酸根离子的机理进行了说明。

**关键词：** 锌离子识别 阴离子识别 光致变色 顺反异构

## Abstract

The contents of this dissertation covers two topics of research: ion recognition and C = N double bond isomerization studies.

Transition metal ions extensively exist in nature, and play an important role both in the environment and the living body. Among them, the  $Zn^{2+}$  ion took part in a lot of biology processes in various human body cells and the body fluids. Therefore, the recognition of  $Zn^{2+}$  ion by fluorescence, especially of real-time visualization by fluorescence detection in living cells and tissues is the focus of attention in recent years. In this dissertation, a kind of  $Zn^{2+}$  ion fluorescence probe, 4-dimethylamino-*N'*-(2-hydroxybenzylidene)-benzohydrazide (HL) was synthesized, which had particularly selectivity toward  $Zn^{2+}$  ion and anti-interference to other metal ions. In HeLa cell, fluorescence imaging studies suggested that the probe can effectively enter into living cells and sensitively response to  $Zn^{2+}$ .

The dihydrogen phosphate anion and the acetate anion play important roles in many chemical and biological process, and a variety of fluorescence molecular probes for the recognition of such anions have flourished all the time. Due to the stereochemistry of some of the unique conformation of metal complex, it can enhance the recognition specificity to anions, and even may achieve to recognize anions in strong polar solvents such as pure water. In this dissertation, a kind of zinc complex was synthesized as the fluorescence probe for above-mentioned anion. The complex can recognize acetate ion via absorption spectrum and recognize dihydrogen phosphate anion via fluorescence spectrum. The recognition process shows a good interference resistance. And last, the mechanism of recognizing acetate anion by the complex was demonstrated.

Furthermore, A photochromic Schiff base, (*E*)-4-phenyl-1-(pyridine-2-ylmethylene)semicarbazide (**P**), was reported. It presents photochromism in solution based on the *trans-cis* photoisomerization of its C=N double bond. This *trans-cis* photoisomerization mechanism was directly evidenced by the crystal structure of **P** obtained from solution before and after UV irradiation. The conformational and

configurational changes between *trans* and *cis* isomers support the hula-twist (HT) mechanism. And the observed photocoloration of the title compound in solid state by UV/heat was ascribed to the large changes in geometry of the molecule, for the crystal-to-crystal transformation is difficult in this molecule in the solid state. And more, the chiral property of **P** was revealed by circular dichromism spectrum and crystal structure.

Last, a kind of salicylaldehyde Schiff base which can recognize  $\text{SO}_4^{2-}$  in solution was characterized by X-ray single diffraction analysis, and the crystal structure of the Schiff base bound  $\text{SO}_4^{2-}$  was also obtained with effectively demonstrating the recognition mechanism.

**Key words:**  $\text{Zn}^{2+}$  ion recognition; cell imaging; anion recognition; photochromism; *cis-trans* isomerization

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 第一章 绪论

### 1.1 细胞内离子识别与显微荧光成像

#### 1.1.1 研究背景

金属离子广泛存在于组织细胞和体液中,与人们的健康息息相关,对生命的正常繁衍更是居功至伟,在人体的生理和病理中均发挥着十分重要的作用。金属离子中的锌、铜、铁、钴、钼和硒等离子是生命必需的元素,维持着蛋白质、核酸和酶等生物大分子的基本结构<sup>[1]</sup>,大约一半以上的蛋白质都含有上述必需金属离子,协同完成催化或者调节功能,影响着生物体的正常新陈代谢<sup>[2]</sup>。某些金属与有机配体形成的配合物还可以用来作为治疗疾病的特效药物:早在1969年,Rosenbreg就发现顺铂类化合物能够强烈的抑制细胞分裂,可以用作抗癌药物<sup>[3]</sup>;铋为基础的三联疗法已普遍应用于治疗与幽门螺旋杆菌(*H.pylori*)感染相关的胃炎、胃溃疡<sup>[4]</sup>。而有些金属元素,例如镉、汞和铅等是潜在的毒素,这些金属离子的浓度必须精确控制在一定的范围内,任何浓度的微弱升高都将引发人体的疾病<sup>[5]</sup>;例如 $\text{Hg}^{2+}$ 及其转化成的有机汞超过一定界限后可对人的神经系统、消化系统和内分泌系统造成严重损害<sup>[6]</sup>。

与金属离子相对应的阴离子也广泛分布于生物体内,参与许多生理过程,发挥着不可替代的作用。例如:氟离子在牙齿的保养和骨质疏松症的治愈方面有着不可忽视的作用<sup>[7]</sup>;焦磷酸根离子( $\text{PPi}$ ),参与个别的生物能量和代谢过程<sup>[8]</sup>;碳酸氢根离子、氯离子等阴离子在细胞体积动态平衡、体液的分泌和离子传导方面发挥着重要功能<sup>[9]</sup>。阴离子在生化过程中的影响也不可小视,大多数酶的基底和协同因子都是阴离子,生命的遗传物质 DNA 也是大的聚阴离子。还有一个典型的例子是:通过精氨酸-天冬氨酸盐桥的形式与多肽的 C 末端羧酸酯配位的羧酸肽酶 A,可以催化底物的水解<sup>[10]</sup>。但阴离子在体内积攒过多,也会引发疾病,例如:过量的氟会在心脏中积累,导致牙齿产生色斑、心脏病和畸变<sup>[11]</sup>;硝酸盐的代谢物可能引发癌症<sup>[12]</sup>。

由于细胞是生命活动的基本单位,是一切有机生命体构成的基础单元,细胞

研究是所有基于生命科学研究的出发点, 因此要研究各种离子对生物体的影响, 非常必要的一步就是活体细胞内离子的在线可视化实时监测。目前, 光学显微成像技术中的荧光成像法是一种可以在线可视化实时检测细胞内离子的方法, 其基本原理是基于主体分子对特异性离子的识别, 利用荧光检测仪器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, 最终实现离子的监测。此种方法较之其它手段不仅具有方法简便、灵敏度高、选择性好以及响应速度快等优点<sup>[13]</sup>, 更主要的是可以在不杀死细胞的情况下观察活体细胞, 保持了细胞中最完整最真实的信息, 使其成为最适合进行生物细胞内离子定量测定和定性分析的研究手段<sup>[14]</sup>。此外, 荧光显微镜还能通过观察细胞内特定位置的荧光确定被识别离子在细胞内的分布和动态变化, 进行生物分子或亚细胞结构的细胞定位和动力学研究<sup>[15]</sup>。

发展选择性好、灵敏度高、用于检测生物体内活性物种的分子荧光探针, 对活体细胞中的活性物种动态、原位可视化成像分析是目前生命科学研究的重要热点领域之一。因此, 设计合成具有高灵敏性、专一性强的离子荧光探针, 建立应用于细胞内离子的荧光显微成像方法, 实现目标分子实时、原位的动态示踪, 为研究生物体内与离子相关的生理学和病理学方面的分子和细胞事件, 以及与之相关的疾病的药物筛选与评价提供可靠信息, 具有重要的科学意义与应用前景。

### 1.1.2 金属离子荧光探针

在传统的主体分子上修饰荧光团以构造的超分子荧光传感器用于识别细胞内金属离子的研究颇受重视, 新的研究成果不断涌现, 很多针对细胞内金属离子识别的特异性荧光探针陆续被开发出来<sup>[16]</sup>, 目前主要集中在  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和  $\text{Cd}^{2+}$ 等金属离子的细胞内荧光成像。

#### $\text{Zn}^{2+}$ 离子生物荧光探针

锌是生物体内必不可少的元素之一, 生物体内大约有 300 种酶都含有一定浓度的锌离子, 但在各个组织中的浓度差别很大。在细胞质中, 锌的浓度大约在  $10^{-9}\text{M}$ , 而在大脑、胰腺及生殖系统中, 锌的浓度可以达到  $10^{-3}\text{M}$  以上<sup>[17]</sup>。锌的过量和不足都会给人体造成伤害, 缺锌会影响核酸及蛋白质的合成, 导致生长迟缓, 智力衰退<sup>[18]</sup>, 过量的锌可引起中毒<sup>[19]</sup>。锌离子浓度的变化可以有效地指示



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