

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 200325023

UDC _____

廈門大學

硕士学位论文

罗丹明 B 内酰胺类化合物作为
汞离子光学化学传感器的设计研究

Investigation of rhodamine B spirolactams
as mercury ion optical chemosensors

钱振华

指导教师: 许金钧 教授

郑 洪 副教授

专业名称: 分析化学

论文提交日期: 2006 年 4 月

论文答辩时间: 2006 年 6 月

学位授予日期:

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2006 年 6 月

**Investigation of rhodamine B spirolactams as mercury
ion optical chemosensors**

A Dissertation Submitted for the Degree of
Master of Science

By
Zhen-Hua Qian

Supervisor: Prof. Jin-Gou Xu

Associate Prof. Hong Zheng

Department of Chemistry, Xiamen University

April 2006

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的重要应用，已成为目前国际前沿性研究的热点之一。罗丹明是一种性能优越的染料，其系列衍生物通常具有较大的摩尔吸光系数及较高的量子产率，作为荧光标记物，在分析化学及分子生物学领域已有广泛的应用。本文在前人工作的基础上，开展了以罗丹明 B 内酰胺为受体的汞离子传感器的研究工作，成功地设计了一系列汞离子传感体系，光谱特性优越，具有良好的理论价值和应用前景。论文共分五章，分别包括以下内容：

第一章为绪论。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；接下来重点综述了汞离子光学传感器的研究现状及罗丹明内酰胺类化合物的研究进展；最后，对这些相关研究进行分析总结，结合本实验室的条件和工作基础，提出本论文的研究设想。

第二章研究了罗丹明B内酰胺基苯基硫脲类化合物作为汞离子光学传感器的光谱性质。我们依据汞离子诱导氨基硫脲生成噁二唑这一特异性反应，设计合成了罗丹明B内酰胺基苯基硫脲作为纯水相传感汞离子的化学剂量计。并在此基础上，合成了一系列衍生物，考察了它们对汞离子的传感性能。由于汞离子诱导罗丹明B内酰胺基苯基硫脲类化合物发生了不可逆的化学反应，因此该类传感器对汞离子具有专一性和高选择性。

第三章研究了硫代罗丹明B酰肼作为汞离子光学传感器的光谱性质。该传感器利用探针分子与汞离子的强络合作用力为识别驱动力，建立了一种纯水相汞离子显色传感方法。研究表明，探针在水溶液中对汞离子体现出优异的识别专一性，对其它金属离子几乎没有响应。基于这一事实，建立了荧光增强法测定汞离子的方法。由于汞离子是一常见的荧光猝灭剂，因此对汞离子的荧光传感多基于荧光猝灭原理。就实际检测而言，荧光增强法较荧光猝灭法具有更高的灵敏度。

由于传感过程可以在较宽的pH范围和大量高浓度其它金属离子的共存下进行,具有良好的可操作性和实用性。利用该方法传感汞离子具有较高的分析灵敏度和宽的线性范围。

第四章研究了硫代罗丹明B内酯作为汞离子和银离子分辨型光学传感器的光谱性质。本章利用汞离子和银离子的亲疏性,设计、制备、表征了一种新型汞离子和银离子分辨型光学传感器。该传感器具有以下特点:1) 探针制备简单;2) 在水溶液体系中,对汞离子和银离子显示出良好的光谱分辨效果,而对碱金属、碱土金属及其它过渡金属没有光谱响应;3) 目标识别物种诱生的新光谱在pH从2到7的酸度范围内稳定,为实际的分析测定应用提供了极大的方便。

第五章将实验工作中失败的例子加以总结,希望对以后的科研工作者有所启示,有所帮助。

关键词: 罗丹明B内酰胺化合物; 汞离子; 传感

Abstract

Molecular chemosensors (MCS) has emerged in the field of analytical chemistry as an application of molecular recognition. Research on MCS has become one of the current scientific fronts due to its unique importance in probing the composition and structure of environmental or biological microscale systems. Rhodamine-based dyes, known by their excellent spectroscopic properties of large molar extinction coefficient and high fluorescence quantum yield, have found applications in the study of complex biological systems as molecular probes. In this dissertation, I would develop some new optical chemosensors on the basis of previous work of predecessor. These chemosensors, in which rhodamine B spirolactams play the role as receptor for mercury ion, have important worth in design principle and practical application. This dissertation consists of five chapters summarized as follows:

In chapter 1, a general introduction to optical molecular chemosensors was presented. Emphasis was paid on the developments of optical molecular chemosensors for mercury ion and the research progress on rhodamine spirolactams. Based on referring to the relative literatures, the objective of this dissertation was proposed.

In chapter 2, the spectral character of rhodamine B spirolactam phenylthiourea compound as optical molecular chemosensor for mercury ion was studied. The Hg^{2+} -promoted reaction of thiosemicarbazide to form 1,3,4-oxadiazoles would serve as the foundation for a novel chemodosimeter for Hg^{2+} in aqueous solution. Then, the effect of derivatives on the sensing performance for mercury ion was investigated. Because the Hg^{2+} -promoted reaction above-mentioned is nonreversible, the chemodosimeter possesses the specificity and high selectivity for mercury ion in aqueous solution.

In chapter 3, the spectral character of rhodamine B thiohydrazide as optical molecular chemosensor for mercury ion was studied. In this instance, the strong coordination preference between probe molecule and mercury ion was employed for the recognition of target analyte. A colorimetric method for mercury ion in aqueous solution was proposed. The experimental result indicated that the probe exhibited remarkable optical response to mercury ion with high selectivity from other common cations in aqueous solution. Based on the fact, a chelation-enhanced fluorescence method was proposed for the determination of mercury ion. A number of chemosensors for mercury ion previously reported are based on fluorescence quenching as mercury ion is known as a fluorescence quencher. As for practical detection, fluorescence enhancing method is more sensitive than fluorescence quenching method. As the sensing of mercury ion can be performed in aqueous solution over a broad pH range in the presence of coexisting common cations with high concentrations, the method has the merits of easy operation and applicability.

In chapter 4, the spectral character of rhodamine B dithiospirolactone as differential optical molecular chemosensor for the thiophilic metals such as mercury ion and silver ion was studied. The developed probe exhibited the following characteristics: first, the probe was easily synthesized; second, the probe showed favorable, differential spectrum responses towards Hg^{2+} and Ag^+ in aqueous solution, while never showed any spectrum changes upon addition of alkali metals, alkaline earth metals or other transition metals ions; third, the new absorption spectra induced by the target species almost did not change in the pH range from 2 to 7, which provides a great convenience for the practical application.

In chapter 5, some unsuccessful examples in my experiments were summarized. I hope it would be helpful for other people who engage in the research of this field.

Key words: rhodamine B spirolactams; mercury ion; sensing

目 录	
第一章 绪论	1
第一节 光学分子传感器简介	1
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
第二节 汞离子光学传感器的研究现状	4
1.2.1 冠醚类 Hg^{2+} 传感器.....	5
1.2.2 多胺类 Hg^{2+} 传感器.....	8
1.2.3 杯芳烃类 Hg^{2+} 传感器.....	10
1.2.4 其它类型 Hg^{2+} 传感器.....	11
第三节 罗丹明内酰胺类化合物的研究进展	18
本论文的设想和目标.....	21
参考文献.....	23
第二章 罗丹明 B 内酰胺基苯基硫脲类化合物对汞离子的识别与传感	26
第一节 探针分子设计的基本思路	26
第二节 探针分子的合成与表征	26
2.2.1 仪器.....	26
2.2.2 试剂.....	27
2.2.3 探针分子的合成与表征.....	27
2.2.3.1 罗丹明 B 酰肼的合成.....	27
2.2.3.2 罗丹明 B 内酰胺基苯基硫脲的合成.....	27
第三节 实验结果与讨论	28
2.3.1 实验方法.....	28
2.3.2 结果与讨论.....	28
2.3.2.1 光谱特征.....	28
2.3.2.2 实验条件的优化.....	30
2.3.2.3 选择性.....	32

2.3.2.4 共存离子的作用.....	34
2.3.2.5 工作曲线.....	35
第四节 系列衍生物的合成.....	36
2.4.1 机理探讨.....	40
2.4.2 结论.....	41
本章小结.....	42
参考文献.....	42
第三章 硫代罗丹明 B 酰肼对汞离子的识别与传感.....	43
第一节 探针分子设计的基本思路.....	43
第二节 探针分子的合成与表征.....	44
3.2.1 仪器.....	44
3.2.2 试剂.....	44
3.2.3 硫代罗丹明 B 酰肼的合成与表征.....	44
3.2.4 硫代罗丹明 B 羟胺的合成与表征.....	45
3.2.4.1 罗丹明 B 羟胺的合成.....	45
3.2.4.2 硫代罗丹明 B 羟胺的合成.....	46
第三节 实验结果与讨论.....	47
3.3.1 实验方法.....	47
3.3.2 结果与讨论.....	47
3.3.2.1 光谱特性.....	47
3.3.2.2 实验条件的优化.....	49
3.3.2.3 选择性.....	51
3.3.2.4 共存离子的作用.....	52
3.3.2.5 工作曲线.....	54
3.3.2.6 机理探讨.....	55
3.3.2.7 可逆性.....	57
3.3.3 结论.....	57
本章小结.....	58
参考文献.....	58

第四章 水相中硫代罗丹明 B 内酯对 Hg^{2+} 和 Ag^+ 的分辨性传感	59
第一节 探针分子设计的基本思路	59
第二节 探针分子的合成与表征	60
4.2.1 仪器.....	60
4.2.2 试剂.....	60
4.2.3 硫代罗丹明 B 内酯的合成与表征.....	60
第三节 实验结果与讨论	61
4.3.1 实验方法.....	61
4.3.2 结果与讨论.....	61
4.3.2.1 光谱特性.....	61
4.3.2.2 实验条件的优化.....	63
4.3.2.3 选择性.....	65
4.3.2.4 共存离子的作用.....	66
4.3.2.5 工作曲线.....	68
4.3.2.6 机理探讨.....	69
4.3.2.7 可逆性.....	72
4.3.3 结论.....	72
本章小结.....	72
参考文献.....	72
第五章 失败的例子	73
参考文献.....	77
硕士生阶段发表或交流的文章与专利	78
致谢	79

Content

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Brief introduction to optical molecular chemosensors	1
1.1.1 Summarization of optical molecular chemosensors.....	1
1.1.2 Basic principles of designing optical molecular chemosensors.....	2
1.2 Research progress on optical molecular chemosensors for Hg²⁺ cation ...4	
1.2.1 Chemosensors for Hg ²⁺ cation with crown ether receptor	5
1.2.2 Chemosensors for Hg ²⁺ cation with polyamines receptor	8
1.2.3 Chemosensors for Hg ²⁺ cation with calix[4]arene receptor	10
1.2.4 Chemosensors for Hg ²⁺ cation with other receptor	11
1.3 Research progress on rhodamine spirolactams	18
The objective of this dissertation.....	21
References.....	23
Chapter 2 Recognition and sensing of Hg²⁺ cation with rhodamine B spirolactam phenylthioureas	26
2.1 Basic idea about the design of the probe molecule	26
2.2 Synthesis and characterization of the probe molecule	26
2.2.1 Apparatus.....	26
2.2.2 Reagents.....	27
2.2.3 Synthesis and characterization of the probe molecule.....	27
2.2.3.1 Synthesis of rhodamine B hydrazide.....	27
2.2.3.2 Synthesis of rhodamine B spirolactam phenylthiourea.....	27
2.3 Results and discussion	28
2.3.1 Experimental.....	28
2.3.2 Results and discussion.....	28
2.3.2.1 Spectral characteristics.....	28
2.3.2.2 Optimization of experimental conditions.....	30
2.3.2.3 Selectivity.....	32

2.3.2.4 Effect of the coexisting ions.....	34
2.3.2.5 Calibration graphs.....	35
2.4 Synthesis of derivatives.....	36
2.4.1 Discussion about the mechanism.....	40
2.4.2 Conclusion.....	41
Summary.....	42
References.....	42
Chapter 3 Recognition and sensing of Hg²⁺ cation with rhodamine B thiohydrazide.....	43
3.1 Basic idea about the design of the probe molecule.....	43
3.2 Synthesis and characterization of the probe molecule.....	44
3.2.1 Apparatus.....	44
3.2.2 Reagents.....	44
3.2.3 Synthesis and characterization of rhodamine B thiohydrazide.....	44
3.2.4 Synthesis and characterization of rhodamine B thiohydroxylamide.....	45
3.2.4.1 Synthesis of rhodamine B hydroxylamide.....	45
3.2.4.2 Synthesis of rhodamine B thiohydroxylamide.....	46
3.3 Results and discussion.....	47
3.3.1 Experimental.....	47
3.3.2 Results and discussion.....	47
3.3.2.1 Spectral characteristics.....	47
3.3.2.2 Optimization of experimental conditions.....	49
3.3.2.3 Selectivity.....	51
3.3.2.4 Effect of the coexisting ions.....	52
3.3.2.5 Calibration graphs.....	54
3.3.2.6 Discussion about the mechanism.....	55
3.3.2.7 Reversibility.....	57
3.3.3 Conclusion.....	57
Summary.....	58
References.....	58

Chapter 4 Differential sensing of Hg²⁺ and Ag⁺ cations by rhodamine B dithiospirolactone in aqueous solution	59
4.1 Basic idea about the design of the probe molecule	59
4.2 Synthesis and characterization of the probe molecule	60
4.2.1 Apparatus.....	60
4.2.2 Reagents.....	60
4.2.3 Synthesis and characterization of rhodamine B dithiospirolactone.....	60
4.3 Results and discussion	61
4.3.1 Experimental.....	61
4.3.2 Results and discussion.....	61
4.3.2.1 Spectral characteristics.....	61
4.3.2.2 Optimization of experimental conditions.....	63
4.3.2.3 Selectivity.....	65
4.3.2.4 Effect of the coexisting ions.....	66
4.3.2.5 Calibration graphs.....	68
4.3.2.6 Discussion about the mechanism.....	69
4.3.2.7 Reversibility.....	72
4.3.3 Conclusion.....	72
Summary.....	72
References.....	72
Chapter 5 Some unsuccessful examples	73
References.....	77
Publications and presentations during author's studying for Master degree	78
Acknowledgements	79

第一章 绪论：汞离子光学分子传感器的研究现状与罗丹明内酰胺类化合物的研究进展

第一节 光学分子传感器简介

分子识别是超分子化学研究的重要内容之一，最早是由有机化学家和生物化学家在分子水平上研究生物体系中的化学问题而提出的。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。20世纪80年代以来，分子传感器的研究以极其迅猛的发展势头吸引了分析化学家们的注意力，相关研究大量展开，在*Nature*, *Science*, *J.Am.Chem.Soc.*以及*Angew.Chem.*等综合类刊物上发表的论文数不断增多，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。

目前，光学分子传感器，包括比色分子传感器(Colorimetric/Chromogenic Molecular Chemosensors)和发光分子传感器(Luminescent Molecular Chemosensors)已成为分子传感器设计的主流。选择光学信号传感具有以下优点：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

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