

学校编码: 10384  
学号: 20520061151906

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

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

微量水及羟基化有机锡的荧光传感设计

Designs of fluorescent chemosensors for micro water content  
and hydroxylated organotins

陈 扉 然

指导教师姓名: 许金钧 教授

李顺华 博士

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

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2009 年 6 月

**Designs of fluorescent chemosensors for micro water content  
and hydroxylated organotins**

A Dissertation Submitted for the Degree of  
Master of Science

By

**Fei-Ran Chen**

**Supervisor: Prof. Jin-Gou Xu**

**Ph.D Shun-Hua Li**

Department of Chemistry, Xiamen University

June 2009

## 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

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
<b>第一章 绪论: 荧光分子传感器研究进展.....</b>	<b>1</b>
<b>第一节 荧光分子传感器概述.....</b>	<b>1</b>
<b>第二节 微量水的荧光传感研究进展.....</b>	<b>3</b>
1. 2. 1 氢键作用机制.....	3
1. 2. 2 水诱导聚集/解聚机制.....	5
1. 2. 3 水解机制.....	5
1. 2. 4 间接传感机制.....	6
<b>第三节 毒性过渡金属离子的荧光传感研究进展.....</b>	<b>7</b>
<b>第四节 论文的设想与目标.....</b>	<b>12</b>
<b>第二章 非质子性有机溶剂中微量水的荧光传感设计.....</b>	<b>15</b>
<b>第一节 前言.....</b>	<b>15</b>
<b>第二节 实验部分.....</b>	<b>18</b>
2. 2. 1 主要试剂.....	18
2. 2. 2 主要仪器.....	18
2. 2. 3 $\text{Pb}_4\text{Br}_{11}^{3-}$ 团簇系列储备液及其晶体的制备.....	18
<b>第三节 实验结果与讨论.....</b>	<b>19</b>
2. 3. 1 乙腈介质中 $\text{Pb}_4\text{Br}_{11}^{3-}$ 团簇对微量水的荧光光谱响应.....	19
2. 3. 2 团簇水敏性发光机理的推测与验证.....	21
2. 3. 3 调控感应体系水敏度的实验因素.....	24
2. 3. 4 实验条件的影响.....	26
2. 3. 4. 1 水分酸度的影响.....	26
2. 3. 4. 2 反应时间的影响.....	27
2. 3. 4. 3 测试温度的影响.....	28
2. 3. 5 其它非质子性溶剂中 $\text{Pb}_4\text{Br}_{11}^{3-}$ 对水的荧光传感.....	28

第四节 本章小结.....	30
第三章 羟基化有机锡的荧光传感设计.....	32
第一节 前言.....	32
第二节 实验部分.....	33
3.2.1 主要试剂.....	33
3.2.2 主要仪器.....	33
3.2.3 相关化合物的合成.....	33
3.2.4 相关化合物的结构表征.....	34
第三节 实验结果与讨论.....	35
3.3.1 DHPBA 对 HOT 的荧光光谱响应.....	35
3.3.2 探针与目标物种结合模式的推测与验证.....	37
3.3.3 荧光传感机理的推测与验证.....	38
3.3.4 实验条件的考察.....	40
3.3.4.1 溶液体系酸度的影响.....	40
3.3.4.2 响应时间.....	40
3.3.4.3 共存离子的影响.....	42
3.3.4.4 工作曲线与加标回收实验.....	42
第四节 本章小结.....	43
第四章 失败的实验总结.....	44
参考文献.....	46
附录.....	57
论文涉及的缩略语和分子结构.....	57
攻读硕士学位期间所获奖项.....	58
攻读硕士学位期间发表的论文.....	58
致谢.....	59

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter 1 Introduction: Research progress in fluorescent chemosensors</b> .....	1
<b>1.1 Brief introduction to fluorescent chemosensors</b> .....	1
<b>1.2 Fluorescent chemosensors for micro water content</b> .....	3
1.2.1 Hydrogen bond interaction mechanism.....	3
1.2.2 Water-induced aggregation or deaggregation mechanism.....	5
1.2.3 Hydrolysis mechanism.....	5
1.2.4 Indirect sensing mechanism.....	6
<b>1.3 Fluorescent chemosensors for toxic transition metals</b> .....	7
<b>1.4 Objective of this dissertation</b> .....	12
<b>Chapter 2 A novel design of fluorescent chemosensor for micro water content in aprotic organic solvents</b> .....	15
<b>2.1 Introduction</b> .....	15
<b>2.2 Experiment section</b> .....	18
2.2.1 Reagents.....	18
2.2.2 Apparatus.....	18
2.2.3 Preparations.....	18
<b>2.3 Results and discussions</b> .....	19
2.3.1 Fluorescence response of $\text{Pb}_4\text{Br}_{11}^{3-}$ cluster towards water.....	19
2.3.2 Study on the sensing mechanism.....	21
2.3.3 Modulation of the water sensing sensitivity.....	24
2.3.4 Study on the experimental conditions.....	26
2.3.4.1 Effect of water pH.....	26

2.3.4.2 Effect of the reaction time.....	27
2.3.4.3 Effect of the test temperature.....	28
2.3.5 Sensing performances in other aprotic solvents .....	28
<b>2.4 Summary</b> .....	<b>30</b>
<b>Chapter 3 A novel design of fluorescent chemosensors for hydroxylated organotins</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1 Introduction</b> .....	<b>32</b>
<b>3.2 Experiment section</b> .....	<b>33</b>
3.2.1 Reagents.....	33
3.2.2 Apparatus.....	33
3.2.3 Preparations.....	33
3.2.4 Characterization.....	34
<b>3.3 Results and discussions</b> .....	<b>35</b>
3.3.1 Fluorescence response of <b>DHPBA</b> cluster towards <b>HOT</b> .....	35
3.3.2 Study on the binding mode.....	37
3.3.3 Study on the sensing mechanism.....	38
3.3.4 Study on the experimental conditions.....	40
3.3.4.1 Effect of pH.....	40
3.3.4.2 Effect of the reaction time.....	40
3.3.4.3 Effect of the coexisting ions.....	42
3.3.4.4 Calibration graphs.....	42
<b>3.4 Summary</b> .....	<b>43</b>
<b>Chapter 4 Summary of the unsuccess</b> .....	<b>44</b>
<b>References</b> .....	<b>46</b>
<b>Appendix</b> .....	<b>57</b>
Abbreviations.....	57
Awards and Honors.....	58
Publications.....	58
<b>Acknowledgement</b> .....	<b>59</b>



## 摘 要

在化学、生物学以及材料科学中，许多重要的作用过程都是在一个极其微观的系统中发生的。作为一种探索微观体系的重要工具，光学分子传感器可以将一些微妙的分子过程转换成可视化的信号，从而直观揭示微观系统中相关的化学或生物活动。由于荧光技术的无创、可实现在体实时监测的特点，在生命科学的高端研究领域具有无可替代的优点，荧光分子传感器不断受到重视和发展。在已有的分子传感设计经验的基础上，本文重点在传感机理方面进行创新，开展一些目前研究相对较少的环境及生物物种的荧光传感研究。本论文共分四章，分别包括以下内容：

第一章为绪论。首先简要介绍了荧光分子传感的基本概念；随后，重点对有机溶剂中微量水分及毒性过渡金属的荧光传感研究的进展进行综述；最后，对这些相关研究进行分析总结，结合本实验室的实验条件和工作基础，提出本论文的研究设想。

第二章为非质子性溶剂中微量水的荧光传感研究。本章中我们将一种特殊的荧光体—— $\text{Pb}_4\text{Br}_{11}^{3-}$ 团簇用于非质子性溶剂中的荧光传感。 $\text{Pb}_4\text{Br}_{11}^{3-}$ 团簇的发光对其周围的溶剂层的性质极为敏感，而其溶剂层的性质又与水分的存在密切相关。实验发现，随着体系中水分的增加，荧光团簇溶液的发光强度呈梯度下降并伴随着激发波长的蓝移，其 Stokes 位移值与水含量之间具有良好的线性关系。这种新颖的基于 Stokes 位移的“荧光尺”定量模式非常适用于非质子性有机溶剂中微量水的便捷分析。

第三章为羟基化有机锡的荧光传感研究。本章介绍了一种可用于水溶液中羟基化有机锡的高选择性检测的荧光分子探针。在受体设计中，我们把邻羟基西夫碱和硼酸基团融合在一起，利用前者对有机锡的络合作用和后者对多羟基物种的强结合能力实现对目标物的协同识别。实验发现，在生理 pH 条件下，探针对羟基化有机锡有高选择性的荧光增强响应。据此，我们建立了首例羟基化金属的荧光分子传感器。

第四章主要把本人硕士阶段未完成的工作——氨基酸的荧光手性识别研究的初探进行简单地介绍。

**关键词：**微量水 有机锡 荧光 传感

厦门大学博硕士论文摘要库

## Abstract

Many important processes concerned in chemistry, biology and material science usually occur in micro systems. As a strong tool for exploring these systems, fluorescent chemosensors (**FCSs**) convert the subtle molecular interactions or processes to visible signals, making the vivid output of the chemical or biological information in the explored systems available to the researchers. Fluorescence is highly applicable to advanced researches in life sciences since it is hurtless to organisms and can be measured in real time and/or real space. Therefore, **FCS** is attracting much current research interest. On the basis of our previous works concerning optical chemosensors, this dissertation is aimed at developing **FCSs** for some environmental and biological species important yet less reported. Meanwhile, novel sensing mechanisms are emphasized in our researches. This dissertation consists of four chapters summarized as follows:

In chapter 1, a general introduction to **FCSs** was presented. Emphasis was paid on the developments of **FCSs** for micro water content in organic solvents and toxic transition metal cations. Based on the analysis of the relative literatures, the objective of this dissertation was proposed.

In chapter 2, we described a novel fluorescent probe for micro water content in aprotic organic solvents based on  $\text{Pb}_4\text{Br}_{11}^{3-}$  clusters. The indicator fluorophore exists in a special local environment which is highly sensitive and accessible to water. A linear decrease of fluorescence intensity and synchronous blue shift of the excitation band were observed with increasing water content. Meanwhile, there was also a good linearity between the Stokes' shift value (**SSV**) and the water concentration. The new water-sensing mechanism and **SSV**-based signaling mode make the developed probe greatly suitable for applications in routine analytical processes.

In chapter 3, a specific **FCS** for hydroxylated organotins (**HOTs**) was

developed. A simple Schiff base fluorophore was found to show a highly selective fluorescence response to **HOTs** in aqueous solution. The new receptor nicely combines the binding character of an *o*-hydroxyl Schiff base for the transition metal and boronic acid for the vicinal diol. Addition of **HOTs** induced a sensitive fluorescence enhancement of the receptor at physiological pH. This is the first report of a fluorescent receptor for hydroxylated metal species.

In chapter 4, some of the primary experiments on chiral recognition of amino acids with optical probes were summarized.

**Keywords:** micro water content; organotins; fluorescence; sensor

## 第一章 绪论：荧光分子传感器研究进展

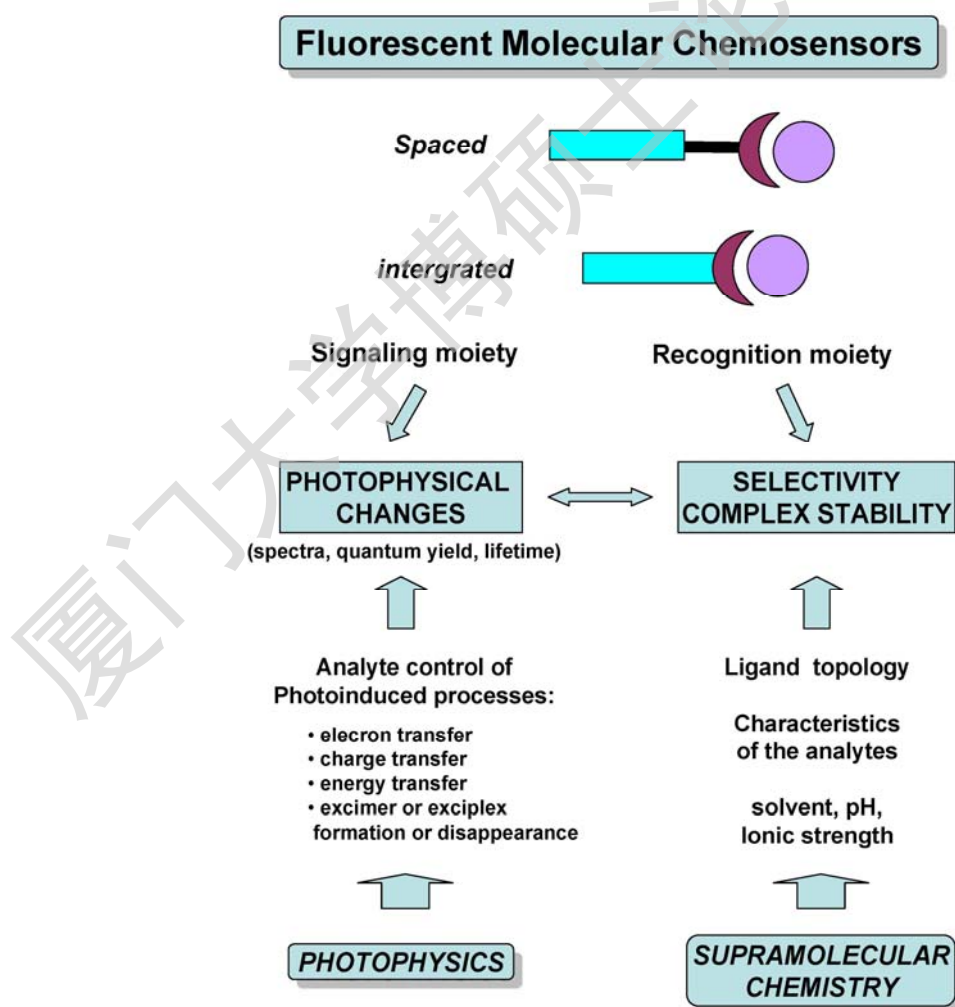
### 第一节 荧光分子传感器概述

在生命科学、信息科学、材料科学和环境科学这所谓的四大学科领域的发展过程中，分析化学所体现出的不可或缺的作用和地位是毋庸置疑的。在经历了三次重大变革以后，分析化学已进入分析科学时代。综合交叉的分离分析技术的提出、大型智能化测试仪器的开发研制以及数据库平台的建立与完善使分析化学不断得到拓展，解决了一个又一个实际难题，成为推动科学技术发展的强有力的武器。尽管如此，当代所引领的科学领域仍迫切地要求分析化学发展各种新的测量和表征手段以解决其疑难问题。尤其是作为本世纪科学发展的中心和主导科学——生命科学，其每一项重大研究项目的开展都需要先进的分析技术予以辅佐，而每一项重大科研成果的发表也都需要准确的分析技术予以验证。由于生理体系非常复杂，除了要求高灵敏、高选择外，其分析检测还希望达到活体、原位以及信息动态化，这就使得分析化学家不得不面对这样一个问题——如何将分析系统“温和”地搬进生命微观系统中进行检测。以光学信号进行响应的分子传感，被认为是一种可行且十分有效的探测途径。相较其它传感形式而言，荧光具有高灵敏、对生命体损伤小、可实时检测和远程传输等优越性，因此荧光分子传感器逐渐得到分析科学家们的认可并大力发展。

传统上的荧光分子传感器一般包括两个亚单元：识别单元及信号单元。识别单元可当作是一个目标信息的接收站，而信号单元则是信息的转换兼发送站。两者可以通过联接臂联接，也可以直接相连在同一共轭体系当中。当目标物与识别基团结合时，诱导受体的物理或化学性质发生改变，并将这种改变转换为可检测的宏观信号（如光谱移动、荧光猝灭或增强等），便可实现对目标物的传感。在信息转换方面，所涉及的机理有很多，如电子转移、电荷转移、能量转移、激基缔/复合物的形成或消失等，具体涉及到哪个机理主要取决于信号单元的光物理性质。

应当指出的是识别单元与信号单元并无截然的区分，有时信号单元亦可参与识别过程，因此，识别的选择性常源自整个分子结构，在对受体分子进行设

计时就要求它满足和有关底物在立体化学（如球形、四面体形、线性等）和电子特性（荷电或中性）上互补性，同时还要考虑在结合时分子刚性和柔性间的合理平衡。除了传统的共价键力，一些非共价键的分子间作用力（如范德华力、氢键力、离子键力、 $\pi$ - $\pi$  堆积力和疏水作用力等）在分子识别中的所起的协同作用的重要性也得到越来越多的关注，这种作用我们可称为超分子作用<sup>[1-3]</sup>。超分子作用是一种具有分子识别能力的分子间相互作用，其在生命过程的调控中具有很大的贡献，例如 DNA 和 RNA 的合成、基于免疫功能的抗体与抗原的识别等都是在超分子作用下准确完成的。如今，超分子化学已逐渐发展成为一门新兴的分子信息化学，同时也引起分析化学家的关注，超分子化学的概念必然会更好地结合到分子传感器的研究中，为其发展注入新的活力。



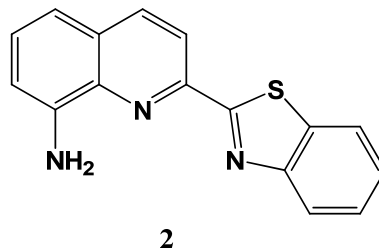
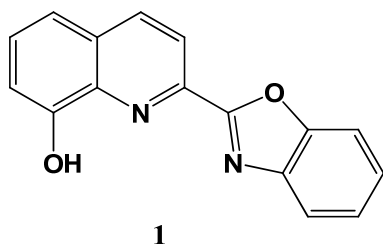
**Figure 1.1** Sensing mechanism of fluorescent molecular chemosensors.

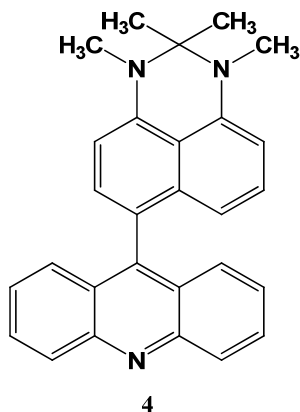
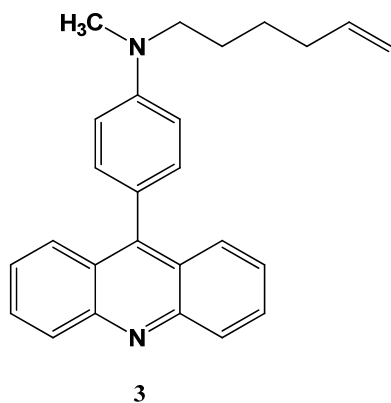
## 第二节 微量水的荧光传感研究进展

水是一种结构简单的无机小分子，一些传统的分子传感器的设计思路很难应用在水的荧光传感体系里。目前已报道的利用荧光分子对水进行传感测定的工作大都是基于氢键作用、分子聚集-解聚及水解反应等机制，此外也有通过响应混合溶剂体系的极性或 pH 变化来间接实现对水分传感的报道；在信号输出方面，可用于定量的除了传统的荧光强度以外，还有波长和荧光寿命等，以下将分别进行阐述。

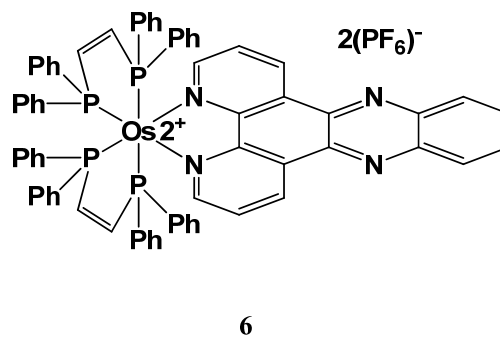
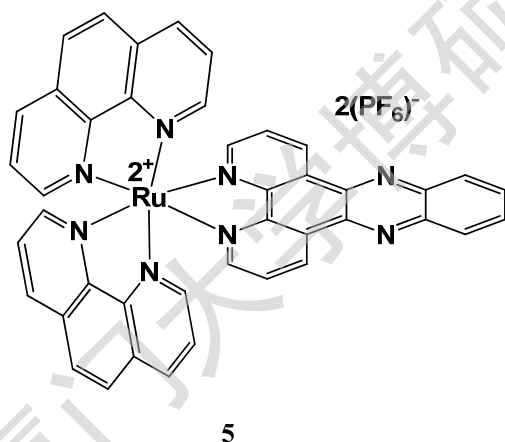
### 1.2.1 氢键作用机制

激发态质子转移 (Excited-state Proton Transfer, **ESPT**) 是一种常见的荧光猝灭机制。水是一种质子性溶剂，在溶液中，水分子易与一些化合物上的杂原子形成分子间氢键，当这些化合物被激发后就可能发生分子间的质子转移，进而引起该化合物荧光猝灭。Elisabeth Bardez 等<sup>[4]</sup>系统研究了 8-羟基喹啉在有机溶剂中的发光过程，指出：由于容易发生羟基到喹啉环上氮原子的分子内/分子间激发态质子转移，8-羟基喹啉荧光较弱，并且水分子会加剧其分子间的质子转移作用。根据这样的性质，Kim 等<sup>[5]</sup>对 8-羟基喹啉进行适当的衍生，合成了化合物 **1**，利用其荧光强度的减弱来进行乙腈、四氢呋喃和 1,4-二氧六环中水分的测定。基于同样的原理，化合物 **2** 的荧光强度随着混合溶剂当中水分含量的增加而减小，并且还伴随着荧光发射光谱的红移，但是这种光谱移动只有在水含量较高时 (大于 5%) 才比较明显。鉴于前面两个体系的灵敏度较低，Citterio 和 Hisamoto 等<sup>[7]</sup>则选用量子产率较高的吡啶染料 **3** 和 **4** 作为发光体，检测的灵敏度有了较大的提高，检测限可以到 0.002%。





由于激发态质子转移是动态猝灭, 因此, 除了荧光强度减弱以外还可以观察到荧光寿命的衰减。据报道, 钌配合物 **5** 嵌入 DNA 螺旋链内会发射强荧光, 而在水溶液中是荧光猝灭的。这主要是由于配体吩嗪上的氮原子与水分子作用后发生强烈的动态猝灭<sup>[8]</sup>。于是 Qing 等人<sup>[9]</sup>合成类似的配合物 **6**, 实验发现其既可通过荧光强度又可通过荧光寿命对丙酮中的水分进行传感。后来, Glenn 等<sup>[10]</sup>还将钌配合物 **5** 固定在 Nafion™ 膜上制成性能稳定的光纤传感器, 成功应用于有机溶剂中水分含量及空气湿度的测定。



与前述分子间氢键作用体系不同, 化合物 **7** 由于存在分子内氢键, 易发生激发态质子转移引起荧光猝灭, 而质子性溶剂 (如水) 的加入会破坏分子内氢键而引起荧光回升。在所报道的微量水荧光分子传感中, 这是第一例信号增强型的传感研究<sup>[11]</sup>。



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.

厦门大学博硕士学位论文摘要库