

学校编码: 10384

密级_____

学号: 20520071151008

廈門大學

硕士学位论文

菁染料作为汞离子、银离子分子传感器的
设计研究

Investigation of Cyanine Dyes as Optical Molecular
Chemosensors for Hg^{2+} and Ag^+

闫敏

指导教师: 郑洪 副教授

专业名称: 分析化学

论文提交日期: 2010 年 5 月

论文答辩时间: 2010 年 6 月

学位授予日期: 2010 年 月

2010 年 6 月

**Investigation of Cyanine Dyes as Optical Molecular
Chemosensors for Hg²⁺ and Ag⁺**

A Dissertation Submitted for the Degree of
Master of Science

By

Min Yan

Supervisor: Associate Prof. Hong Zheng

Department of Chemistry, Xiamen University

June 2010

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

由于具备了摩尔吸收系数大、荧光量子产率高、可用于红区测量、背景干扰小等优点，菁染料在应用于分析测定时拥有较高的灵敏度及选择性。因此，近年来，菁染料探针分子的研究和开发已经成为研究的热点之一。本人在前人工作的基础上，继续拓展菁染料在小分子传感中的应用。本论文共分四章。

第一章为绪论，首先介绍了菁染料的结构特点、分类以及结构与光谱波长的关系。其次介绍了菁染料的各种性质和应用，着重介绍了菁染料的聚集性质、以及它在生物大分子与分子传感等方面的应用。最后对这些相关研究进行分析和总结，结合本实验室的条件和工作基础，提出本论文的设想。

第二章研究了脂肪胺取代七次甲基花菁(**1**)作为汞离子光学分子传感器的光谱性质。本章基于 Hg^{2+} 的亲疏性以及脂肪胺取代七次甲基花菁自身独特的激发态分子内电荷转移过程，建立了一种检测水相中 Hg^{2+} 的新方法，该法具有很高的选择性。汞离子的加入使体系吸收光谱蓝移 80 nm，颜色由蓝色变为红色，表明该传感体系可用于 Hg^{2+} 的半定量“裸眼”检测，且测定波长位于近红外区，大大降低了生物分子或基质背景的干扰。

第三章研究了新型的七次甲基阳离子花菁染料衍生物(**2**)用于水相中 Hg^{2+} 传感的研究。经研究发现， Hg^{2+} 能介导胸腺嘧啶 (Thymine) 配对，形成稳定的 T- Hg^{2+} -T 特异性结构。基于此种作用机理，我们设计合成了对 Hg^{2+} 具有特殊选择性的花菁小分子探针 **2**， Hg^{2+} 的加入使得 **2** 分子间聚集体形成，从而使得体系的吸收光谱蓝移 118 nm、荧光光谱蓝移 177 nm；体系颜色由蓝色变为红色。根据这一事实，我们建立近红外区测定水相中 Hg^{2+} 的新方法。

第四章研究了新型的七次甲基阳离子花菁染料衍生物(**3**)用于水相中 Ag^+ 传感的研究。经研究发现， Ag^+ 能介导腺嘌呤 (Adenine) 配对，形成稳定的 A- Ag^+ -A

特异性结构。基于此种作用机理，我们设计合成了对 Ag^+ 具有特殊选择性的花菁小分子探针**3**， Ag^+ 的加入使得**3**分子间聚集体形成，从而使得体系的吸收光谱蓝移137 nm、荧光光谱蓝移186 nm；体系颜色由蓝色变为红色。根据这一事实，我们建立近红外区测定水相中 Ag^+ 的新方法。

关键词：花菁染料；分子传感器； Hg^{2+} ； Ag^+

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Better sensitivity and selectivity can be obtained if the analytical measurement is performed by cyanine dyes for the following reasons: first, cyanine dyes possess the merits of large molar absorptivity, high fluorescence quantum yield and so on; Secondly, measurement can be carried out in near-IR region by regulating the length of methylene chain and can reduce the interference from background effectively. Therefore, the investigation and exploitation on probes of cyanine dyes have notably attracted many researchers' attentions recently. In this dissertation, the application of cyanine dyes was studied and developed as optical molecular chemosensors basing on the previous work of predecessor. This dissertation consists of four chapters summarized as follows:

In chapter 1, Structure characters, classifications and the correlation between wavelength and structure of cyanine dyes were firstly summarized. Next, qualities and applications of cyanine dyes were introduced, particularly on the performance of aggregation and the application in biological macromolecules and optical molecular chemosensors. Finally, based on the updated developments, the research objective of this dissertation was presented.

In chapter 2, the spectral character of an amine-substituted tricarbocyanine **1** as optical molecular chemosensor for Hg^{2+} was studied. Based on the Hg^{2+} -promoted guanylation of thiourea and the unique Intramolecular Charge Transfer (ICT) in the amine-substituted tricarbocyanine, a novel method for the determination of Hg^{2+} was discovered. Upon addition of Hg^{2+} , the absorbance spectra showed a blueshift of 80 nm. Accordingly, this spectral change resulted in the color change from blue to red, indicating that the chemodosimeter could also serve as a high sensitive "naked-eye" indicator for Hg^{2+} in the aqueous solution. In addition to the high sensitivity and specificity, this NIR chemodosimeter could greatly reduce the background interferences from bio-molecules or matrix.

In chapter 3, a new di-topic sensing system for the determination of Hg^{2+} in a high selective and sensitive manner was developed. As reported that Hg^{2+} was high selectively captured by thymine(T-T) miss base pairs in DNA duplexes, which resulted in formations of metal-mediated base pairs, T- Hg^{2+} -T, in duplexes. Based on this mechanism, a new highly sensitive sensor **2** was designed and synthesized for determination of Hg^{2+} in aqueous solution. It was proved that sensor **2** could interact intensely with the addition of Hg^{2+} , then the absorbance spectra and fluorescence spectra showed blueshift of 118 nm and 177 nm. Accordingly, this spectral change led to the color change from blue to red. Therefore, a novel NIR chemodosimeter was developed for the determination of Hg^{2+} .

In chapter 4, a new di-topic sensing system for the determination of Ag^+ in a high selective and sensitive manner was developed. As it is reported that Adenine(A-A) miss base pairs in DNA duplexes high selectively capture Ag^+ , which resulted in formations of metal-mediated base pairs, A- Ag^+ -A, in duplexes. Based on this mechanism, we synthesized a high sensitive sensor **3** for Ag^+ in aqueous solution. Experiments proved that **3** could interact intensely with oppositely charged Ag^+ , and the absorbance spectra and fluorescence spectra showed blueshift of 137 nm and 186 nm. Accordingly, this spectral change resulted in the color change from blue to red. Therefore, a NIR chemodosimeter was developed for the determination of Ag^+ with **3**.

Key words: cyanine dyes; chemosensors ; mercury ion; silver ion

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
第一章 绪 论.....	1
第一节 花菁染料的光谱性质及其分析研究进展.....	1
1.1.1 引 言.....	1
1.1.2 花菁染料的自聚集.....	3
1.1.3 花菁染料的分析应用研究进展.....	4
1.1.3.1 花菁染料在生物分析中的应用研究.....	4
1.1.3.2 花菁染料用于光学分子传感器的研究.....	8
1.1.3.2.1 基于分子内电荷转移 (ICT) 机理的传感.....	8
1.1.3.2.2 光诱导电子转移 (PET) 机理的传感.....	13
1.1.3.2.3 基于聚集—解聚的机理的传感.....	16
1.1.3.2.4 基于其他机理的传感.....	17
第二节 论文设想和目标.....	18
参考文献.....	20
第二章 胺取代七次甲基花菁染料对汞离子的识别与传感.....	29
第一节 引 言.....	29
第二节 实验仪器、试剂及探针分子的合成与表征.....	30
2.2.1 仪器.....	30
2.2.2 试剂.....	30
2.2.3 探针分子的合成与表征.....	30
2.2.3.1 探针分子 1 的合成.....	30
第三节 实验结果与讨论.....	32
2.3.1 实验方法.....	32
2.3.2 结果与讨论.....	32

2.3.2.1 光谱特征.....	32
2.3.2.2 实验条件的优化.....	33
2.3.2.3 选择性.....	35
2.3.2.4 共存离子的作用.....	36
2.3.2.5 工作曲线.....	37
2.3.3 化学计量比及结合模式研究.....	38
2.3.4 结论.....	39
本章小结.....	39
参考文献.....	39
第三章 花菁-胸腺嘧啶对汞离子的识别与传感.....	45
第一节 传感分子设计的基本思路.....	45
第二节 实验仪器、试剂及探针分子的合成与表征.....	45
3.2.1 仪器.....	45
3.2.2 试剂.....	46
3.2.3 探针分子的合成与表征.....	46
3.2.3.1 1-乙酸甲酯-胸腺嘧啶 (6) 的合成.....	46
3.2.3.2 1-乙酰乙二胺-胸腺嘧啶 (5) 的合成.....	46
3.2.3.3 探针分子(2) 的合成.....	47
第三节 实验结果与讨论.....	48
3.3.1 实验方法.....	48
3.3.2 结果与讨论.....	49
3.3.2.1 光谱特征.....	49
3.3.2.2 实验条件的优化.....	50
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.....	53
3.3.3 机理探讨.....	54
3.3.4 结论.....	56
本章小结.....	56

参考文献.....	56
第四章 花菁-腺嘌呤对银离子的识别与传感.....	60
第一节 引言.....	60
第二节 传感分子的设计思路.....	60
第三节 实验仪器、试剂及探针分子的合成与表征.....	62
4.3.1 仪器.....	62
4.3.2 试剂.....	62
4.3.3 探针分子的合成与表征.....	62
4.3.3.1 9-(3-叠氮丙烷)-9H-腺嘌呤-6-胺(7)的合成.....	63
4.3.3.2 9-(3-氨基丙烷)-9H-腺嘌呤-6-胺(8)的合成.....	63
4.3.3.3 探针分子(3)的合成.....	63
第四节 实验结果与讨论.....	65
4.4.1 实验方法.....	65
4.4.2 结果与讨论.....	66
4.4.2.1 光谱特征.....	66
4.4.2.2 实验条件的优化.....	67
4.4.2.3 选择性.....	70
4.4.2.4 共存离子的作用.....	71
4.4.2.5 工作曲线.....	72
4.4.3 化学计量比及结合模式.....	73
4.4.4 结论.....	74
本章小结.....	74
参考文献.....	74
硕士阶段发表或交流的文章.....	78
致 谢.....	79

Content

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Research progress on the properties and application of cyanine dyes	1
1.1.1 Introduction.....	1
1.1.2 Self-aggregation of cyanine dyes.....	3
1.1.3 Applications of cyanine dyes.....	4
1.1.3.1 Applications of cyanine dyes in biology analysis.....	4
1.1.3.2 Applications of cyanine dyes as optical molecular probes.....	8
1.1.3.2.1 Based on the Principle of intramolecular charge transfer(ICT).....	8
1.1.3.2.2 Based on the Principle of photo-induced electron transfer(PET)....	13
1.1.3.2.3 Based on the Principle of aggregation-disaggregation.....	16
1.1.3.2.4 Based on other principle.....	17
1.2 The objective of this dissertation	18
References	20
Chapter 2 Sensing of Hg²⁺ based on an amine-substituted tricyanocyanine	29
2.1 Introduction	29
2.2 Synthesis and characterization of the probe molecule	30
2.2.1 Apparatus.....	30
2.2.2 Reagents.....	30
2.2.3 Synthesis and characterization of the probe molecule.....	30
2.2.3.1 Synthesis and characterization of the probe molecule.....	30
2.3 Results and discussion	32

2.3.1 Experimental.....	32
2.3.2 Results and discussion.....	32
2.3.2.1 Spectral characteristics.....	32
2.3.2.2 Optimization of experimental conditions.....	33
2.3.2.3 Selectivity.....	35
2.3.2.4 Effect of coexisting ions.....	36
2.3.2.5 Calibration graphs.....	37
2.3.3 Discussion about the mechanism.....	38
2.3.4 Conclusion.....	39
Summary	39
References	39
Chapter 3 Sensing of Hg²⁺ with ramification of heptamethine cyanine dyes	45
3.1 Basic idea about the design of the probe molecule	45
3.2 Synthesis and characterization of the probe molecule	45
3.2.1 Apparatus.....	45
3.2.2 Reagents.....	46
3.2.3 Synthesis and characterization of the probe molecule.....	46
3.2.3.1 Synthesis of thymine-1-acetic acetate.....	46
3.2.3.2 Synthesis of thymine-1-acetic acetamide.....	46
3.2.3.3 Synthesis of the probe molecule.....	47
3.3 Results and discussion	48
3.3.1 Experimental.....	48
3.3.2 Results and discussion.....	49
3.3.2.1 Spectral characteristics.....	49
3.3.2.2 Optimization of experimental conditions.....	50
3.3.2.3 Selectivity.....	51
3.3.2.4 Effect of coexisting ions.....	52
3.3.2.5 Calibration graphs.....	53

3.3.3 Discussion about the mechanism.....	54
3.3.4 Conclusion.....	56
Summary	56
References	56
Chapter 4 Sensing of Ag⁺ with ramification of heptamethine cyanine dyes	60
4. 1 Introduction	60
4. 2 Basic idea about the design of the probe molecule	60
4. 3 Synthesis and characterization of the probe molecule	62
4.3.1 Apparatus.....	62
4.3.2 Reagents.....	62
4.3.3 Synthesis and characterization of the probe molecule.....	62
4.3.3.1 Synthesis of 9-(3-azidopropyl)-9H -purin-6-amine.....	63
4.3.3.2 Synthesis of 9-(3-aminopropyl)-9H -purin-6-amine.....	63
4.3.3.3 Synthesis of the probe molecule.....	63
4. 4 Results and discussion	65
4.4.1 Experimental.....	65
4.4.2 Results and discussion.....	66
4.4.2.1 Spectral characteristics.....	66
4.4.2.2 Optimization of experimental conditions.....	67
4.4.2.3 Selectivity.....	70
4.4.2.4 Effect of coexisting ions.....	71
4.4.2.5 Calibration graphs.....	72
4.4.3 Discussion about the mechanism.....	73
4.4.4 Conclusion.....	74
Summary	74
References	74
Publications during author's studying for Master Degree	78
Acknowledgements	79

第一章 绪论

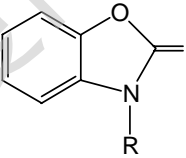
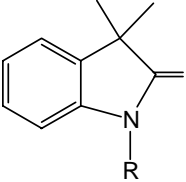
第一节 花菁染料的光谱性质及其分析研究进展

1.1.1 引言

1856年 Williamsf 发现了菁染料(亦称花菁),菁染料是一类比较特殊的染料,它不能用于织物的染色,因为它不能牢固的粘附于织物上,并且在光照下不稳定。十七年后, Vogel^[1]发现该类染料具有异常灵敏的感光能力,于是长期以来,菁染料主要应用于感光材料中的卤化银凝胶的增感剂。随着人们对其性质的深入了解,以及其它相关科学技术的发展,人们开始利用它的摩尔吸光系数高、荧光性能好、吸收及发射光谱范围可调、相对比较稳定、合成简单等特性,将其应用于分析化学、红外激光染料^[2]、光盘存储材料、非线性光学材料^[3]、生物大分子荧光标记^[4-6]和太阳能电池^[7-12]等方面。这些新领域的应用极大推动了菁染料研究的发展,因此菁染料成为目前化学工作者的热点研究领域和重要课题之一。

花菁是一类聚甲川类化合物,由于聚甲川链可以调节,这类化合物的光谱可从可见区一直延伸到近红外区(聚甲川链的长度和分子的吸收波长关系如表1.1所示)。由于吸收波长可调控,花菁已成为红区及近红外区染料中重要的一部分^[13]。

Table 1.1 The relationship between the maximal absorption and fluorescence wavelength and the length of (CH=CH)_n chain of some cyanine dyes

X, (Y=X)	M	maximal absorption	maximal fluorescence
		wavelength(nm)	wavelength(nm)
	1	490	515
	2	585	620
	3	680	740
	1	550	590
	2	650	690
	3	750	790

	1	560	590
	2	660	690
	3	765	810

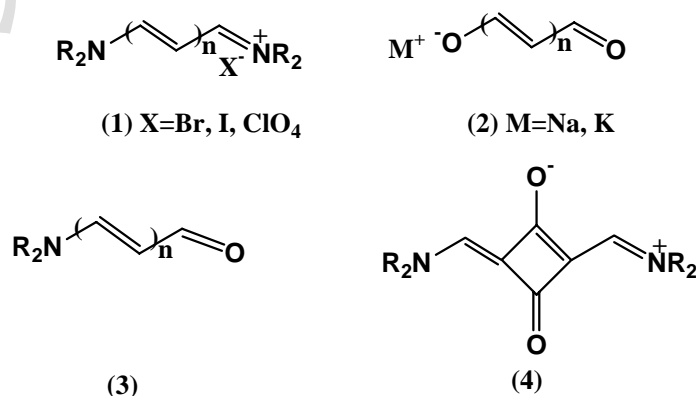
这类化合物的通式如下：



Scheme.1 Common structure of cyanine dyes. n=1、3、5

其中X和Y代表花菁分子的两个杂环端核，一般是由两个N原子中心构成：其中一个N原子带正电荷，并与一个含奇数碳原子的共轭链相连，共轭链上碳原子再与另一个N原子中心相连。这两个杂环端核通过共轭碳链（聚甲川链）构成具有“推—拉”电子结构特征的分子，人们据此也称花菁为“推—拉”烯烃。在花菁分子中，若X和Y相同，则称为对称型花菁；若X和Y不同，则为不对称花菁。从表1.1可以看出，聚甲川链的长度对花菁分子的最大吸收及发射波长有很大的影响：一般而言，共轭碳链中每增加一个CH=CH键，该化合物相应的吸收和荧光波长均增加约100nm。其它因素对花菁的吸收和荧光光谱也有一定的影响，如端核杂环及环上取代基团的电子布居性质等。

根据花菁聚甲川链单元所带的电荷不同，花菁染料可分为以下四种（如Scheme 2 所示）：（1）阳离子聚甲川链—花菁和半花菁；（2）阴离子聚甲川链—氧杂菁；（3）中性聚甲川链—部花菁；（4）两性的方酸菁。



Scheme.2 Structures of every type of cyanine dyes

一般情况下，花菁染料均以稳定的顺式构型存在，某些情况下也会发生光

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.

厦门大学博硕士学位论文摘要库