

学校编码：10384  
学 号：20520101151529

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

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于氢键自组装的模块化荧光传感  
Modularization of Fluorescent Chemosensors via  
Hydrogen-Bonding Self-Assembly

张 倩

指导教师姓名：李 顺 华 副教授

专 业 名 称：分 析 化 学

论文提交日期：2013 年 09 月

论文答辩时间：2013 年 09 月

学位授予日期：2013 年 月

答辩委员会主席：\_\_\_\_\_

评 阅 人：\_\_\_\_\_

2013 年 09 月

**Modularization of Fluorescent Chemosensors via  
Hydrogen-Bonding Self-Assembly**

A Dissertation Submitted for the Degree of  
Master of Science

By

**Qian Zhang**

**Supervisor: Associate Prof. Shun-Hua Li**

Department of Chemistry, Xiamen University

September 2013

# 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它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

# 目录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
<b>第一章 绪论</b> .....	1
<b>1.1 光学分子传感体系的构建规则</b> .....	1
<b>1.2 超分子化学概述</b> .....	4
1.2.1 超分子化学与分子识别.....	5
1.2.2 超分子化学中的自组装.....	6
<b>1.3 氢键与氢键自组装</b> .....	7
1.3.1 氢键的本质与特征.....	7
1.3.2 氢键形式.....	8
1.3.3 氢键的形成规则.....	8
1.3.4 氢键与超分子自组装.....	9
<b>1.4 巴比妥酸及其衍生物在氢键自组装中的应用</b> .....	11
1.4.1 巴比妥酸和三聚氰胺之间的多重氢键.....	12
1.4.2 巴比妥酸与 Hamilton 受体之间的多重氢键.....	15
1.4.3 巴比妥酸自身分子间的多重氢键.....	15
<b>1.5 论文设想</b> .....	21
<b>第二章 化合物的合成和表征</b> .....	25
<b>2.1 主要试剂</b> .....	25
<b>2.2 主要仪器</b> .....	25
<b>2.3 相关化合物的合成与表征</b> .....	25
2.3.1 9-蒽甲醛-巴比妥酸衍生物 <b>BAAD</b> 的合成及表征.....	25
2.3.2 罗丹明 B-紫脲酸衍生物 <b>RhB-VA</b> 的合成及表征.....	26
2.3.3 硼酸-巴比妥酸衍生物 <b>BAB</b> 的合成与表征.....	28
2.3.4 茈二酰亚胺 <b>PTCD</b> 的结构式.....	32
2.3.5 紫脲酸 <b>VA</b> 的结构式.....	32
2.3.6 三聚氰胺 <b>Mel</b> 的结构式.....	32

<b>第三章 [1+1] 荧光传感模式研究</b> .....	33
<b>3.1 前言</b> .....	33
<b>3.2 BAAD 自组装体系对亚硫酸氢根的荧光传感</b> .....	34
3.2.1 BAAD 在水溶液中的荧光特性.....	34
3.2.2 BAAD 对亚硫酸氢根的光谱响应.....	35
3.2.3 实验条件考察.....	36
3.2.4 选择性实验.....	38
3.2.5 工作曲线.....	40
3.2.6 机理探讨.....	41
<b>3.3 Mel + RhB-VA 自组装体系对二氧化碳的荧光传感</b> .....	42
3.3.1 RhB-VA 的荧光性质.....	42
3.3.2 Mel + RhB-VA 自组装体系对二氧化碳气体的荧光响应.....	43
3.3.3 实验条件的考察.....	44
3.3.4 二氧化碳气体的荧光响应曲线.....	46
3.3.5 选择性实验.....	47
3.3.6 工作曲线.....	48
3.3.7 机理探讨.....	49
<b>3.4 本章小结</b> .....	51
<b>第四章 [1+2] 荧光传感模式研究</b> .....	52
<b>4.1 前言</b> .....	52
<b>4.2 VA + BAAD + RhB-VA 自组装体系对神经毒剂的荧光传感</b> .....	53
4.2.1 BAAD 和 RhB-VA 组合的荧光特性.....	53
4.2.2 VA + BAAD + RhB-VA 自组装体系对 DCP 的光谱响应.....	54
4.2.3 [1+1]模式下 DCP 的光谱响应.....	55
4.2.4 响应时间的考察.....	56
4.2.5 选择性实验.....	57
4.2.6 工作曲线.....	58
4.2.7 识别机理的考察.....	59
<b>4.3 BAB + PTCD + RhB-VA 自组装体系对糖类的荧光传感</b> .....	60

4.3.1 PTCB 的荧光光谱.....	60
4.3.2 PTCB 和 RhB-VA 组合的荧光特性 .....	61
4.3.3 BAB + PTCB + RhB-VA 自组装体系对糖类的光谱响应 .....	61
4.3.4 [1+1] 模式下糖类的荧光响应.....	62
4.3.5 BAB 浓度对响应信号的影响 .....	64
4.3.6 最佳 pH 的考察.....	66
4.3.7 响应时间的考察.....	67
4.3.8 对不同浓度葡萄糖的响应曲线.....	68
4.3.9 糖类的识别机理研究.....	69
4.4 本章小结 .....	70
<b>第五章 [2+2] 荧光传感模式研究 .....</b>	<b>72</b>
5.1 前言 .....	72
5.2 实验结果与讨论 .....	72
5.2.1 自组装传感网络的发光行为.....	72
5.2.2 对亚硫酸氢根和葡萄糖的光谱响应.....	74
5.2.3 pH 对分辨性荧光响应的影响.....	77
5.2.4 对不同浓度目标物的光谱响应.....	78
5.3 本章小结 .....	85
<b>参考文献 .....</b>	<b>86</b>
<b>第六章 总结与展望 .....</b>	<b>96</b>
6.1 论文工作总结.....	96
6.2 后续研究展望.....	97
<b>附录.....</b>	<b>98</b>
<b>致谢.....</b>	<b>100</b>

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Design principle of traditional optical molecular sensors</b> .....	1
<b>1.2 Overview of supramolecular chemistry</b> .....	4
1.2.1 Supramolecular and molecular recognition .....	5
1.2.2 Self-assembly of supramolecular chemistry .....	6
<b>1.3 Hydrogen bonding in supramolecular chemistry</b> .....	7
1.3.1 The essence and characteristics of hydrogen bonding.....	7
1.3.2 The format of hydrogen bonding.....	8
1.3.3 The formation rule of hydrogen bonding.....	8
1.3.4 Self-assembly of supramolecular chemistry and hydrogen bonding .....	9
<b>1.4 Application in hydrogen-bonding self-assembly of barbituric acid and its derivatives</b> .....	11
1.4.1 Multiple hydrogen bonds between barbituric acid and melamine .....	12
1.4.2 Multiple hydrogen bonds between barbituric acid and Hamilton.....	15
1.4.3 Multiple hydrogen bonds between barbituric acid and itself.....	18
<b>1.5 Objective of this thesis</b> .....	21
<b>Chapter 2 Synthesis and characterization of related compounds</b> .....	25
<b>2.1 Reagents</b> .....	25
<b>2.2 Apparatus</b> .....	25
<b>2.3 Synthesis and characterization</b> .....	25
2.3.1 Synthesis and characterization of <b>BAAD</b> .....	25
2.3.2 Synthesis and characterization of <b>RhB-VA</b> .....	26
2.3.3 Synthesis and characterization of <b>BAB</b> .....	28
2.3.4 Structural of <b>PTCD</b> .....	32
2.3.5 Structural of <b>VA</b> .....	32



2.3.6 Structural of <b>Mel</b> .....	32
<b>Chapter 3 [1+1] fluorescence sensing mode</b> .....	33
<b>3.1 Introduction</b> .....	33
<b>3.2 BAAD self-assembly system sensing of bisulfite</b> .....	34
3.2.1 Spectral properties of <b>BAAD</b> .....	34
3.2.2 Spectral response to bisulfite .....	35
3.2.3 Studies on sensing conditions .....	36
3.2.4 Selectivity for bisulfite.....	38
3.2.5 Calibration curves for bisulfite detection.....	40
3.2.6 Investigation on the sensing mechanism.....	41
<b>3.3 Fluorescence responses of Mel + RhB-VA towards carbon dioxide</b> .....	42
3.3.1 Spectral properties of <b>RhB-VA</b> .....	42
3.3.2 Fluorescence responses of <b>Mel + RhB-VA</b> towards carbon dioxide....	43
3.3.3 Studies on sensing conditions .....	44
3.3.4 Response to different amounts of carbon dioxide.....	46
3.3.5 Selectivity for carbon dioxide detection .....	47
3.3.6 Calibration curves for carbon dioxide detection .....	48
3.3.7 Investigation on the sensing mechanism.....	49
<b>3.4 Summary</b> .....	51
<b>Chapter 4 [1+2] fluorescence sensing mode</b> .....	52
<b>4.1 Introduction</b> .....	52
<b>4.2 Fluorescence responses of VA+ BAAD + RhB-VA towards DCP</b> .....	53
4.2.1 Fluorescence spectrum of <b>BAAD</b> assembly with <b>RhB-VA</b> .....	53
4.2.2 Fluorescence responses of <b>VA+ BAAD + RhB-VA</b> towards <b>DCP</b> .....	54
4.2.3 Spectral response to <b>DCP</b> in [1+1] mode .....	55
4.2.4 Studies on the response time .....	56
4.2.5 Selectivity for <b>DCP</b> detection .....	57
4.2.6 Calibration curves for <b>DCP</b> detection.....	58
4.2.7 Investigation on the sensing mechanism.....	59

<b>4.3 Fluorescence responses of BAB+ PTCD + RhB-VA towards saccharides</b>	<b>60</b>
4.3.1 Fluorescence spectrum of <b>PTCD</b> .....	60
4.3.2 Fluorescence spectrum of <b>PTCD</b> assembly with <b>RhB-VA</b> .....	61
4.3.3 Fluorescence responses of <b>BAB + PTCD + RhB-VA</b> towards saccharides .....	61
4.3.4 Spectral response to saccharides in [1+1] mode .....	62
4.3.5 Influence by the concentration of <b>BAB</b> on sensing of saccharides ....	64
4.3.6 Investigation of the best pH value .....	66
4.3.7 Studies on the response time .....	67
4.3.8 Response to different amounts of <b>Glu</b> .....	68
4.3.9 Investigation on the sensing mechanism.....	69
<b>4.4 Summary</b> .....	<b>70</b>
<b>Chapter 5 [2+2] fluorescence sensing mode</b> .....	<b>72</b>
<b>5.1 Introduction</b> .....	<b>72</b>
<b>5.2 Results and discussions</b> .....	<b>72</b>
5.2.1 Fluorescence spectra of the self-assembly network.....	72
5.2.2 Spectral response to bisulfite and <b>Glu</b> .....	74
5.2.3 Influence of pH value on the response to bisulfite and <b>Glu</b> .....	77
5.2.4 Spectral response to various amount of bisulfite and <b>Glu</b> .....	78
<b>5.3 Summary</b> .....	<b>85</b>
<b>References</b> .....	<b>86</b>
<b>Chapter 6 Summary and prospect</b> .....	<b>96</b>
<b>6.1 Summary</b> .....	<b>96</b>
<b>6.2 Prospect</b> .....	<b>97</b>
<b>Appendixes</b> .....	<b>98</b>
<b>Acknowledgment</b> .....	<b>100</b>

## 摘要

光学分子传感和氢键自组装是当前超分子化学领域的两大研究热点，两者之间存在天然的内在联系。事实上，氢键作为一种重要的识别驱动力在光学分子传感的分子识别过程中已经得到广泛的应用。然而，目前已出现的光学传感分子中，信号单元与识别单元大都以共价键或配位键的形式进行连接，以氢键进行连接的构建模式尚未见报道——尽管多重氢键的协同作用力可与共价键和配位键相媲美并可在溶液中稳定存在。相比于传统的共价连接臂，氢键连接臂是动态的，具有高度的自发性和可逆性。这种从刚性连接臂到动态连接臂的转化，为光学分子传感的构建带来全新的思路，不仅使得传感分子的设计和合成难度大幅度降低，而且使得识别单元和信号单元的比例可调、多种不同的识别单元和信号单元可以进行自由组合。本论文拟以酰亚胺结构为氢键链接单元，制备一系列带有该类氢键链接单元的受体分子（作为识别单元）和带有氢键链接单元的荧光分子（作为信号单元），通过溶液中链接单元的自组装形成超分子传感网络；通过一系列传感实例的建立，提出基于氢键自组装的荧光传感的模块化设计理念，并展示此类荧光传感体系的性能优势。论文共分为六章：

第一章主要介绍了传统光学分子传感器的设计原理和基于氢键作用的超分子自组装的研究进展。在此基础上，提出了本论文的研究设想。

第二章介绍了研究工作中涉及的主要仪器、主要试剂以及相关化合物的合成与鉴定。

第三章研究了[1+1]荧光传感模式，即单种识别单元和单种信号单元通过氢键自组装形成的超分子传感网络。利用识别单元与信号单元的比例可调的特性，构建具有信号放大功能的新型荧光分子传感体系。分别以 **BAAD** 兼作识别单元和信号单元，和以三聚氰胺 **Mel** 为识别单元、**Rhb-VA** 作为信号单元，实现了二氧化硫和二氧化碳的荧光传感。

第四章研究了[1+2]荧光传感模式，即单种识别单元和两种或两种以上的信号单元通过氢键自组装形成的超分子传感网络。在识别单元与信号单元的比例可调的基础上，优化信号单元的组合，建立新型的比率荧光传感体系。分别以紫脲

酸为识别单元、**BAAD** 和 **Rhb-VA** 为信号单元，和以 **BAB** 为识别单元、**PTCD** 和 **Rhb-VA** 为信号单元，实现了神经毒剂和糖的荧光传感。

第五章研究了[2+2]荧光传感模式，即两种以上的识别单元和两种或两种以上信号单元通过氢键自组装形成的超分子传感网络。通过识别单元和信号单元的优化组合，使传感体系对两种目标物种的不同存在形式有高度区分性的荧光响应。以**BAAD**和**BAB**为识别单元、**PTCD**和**Rhb-VA**为信号单元，实现水溶液中亚硫酸氢根（二氧化硫）和葡萄糖的同时检测。

第六章是对本论文工作的总结及后续研究的展望。

**关键词：** 荧光传感；氢键；自组装；模块化。

## Abstract

There are inherent associations between optical molecular sensing and hydrogen bonding (HB) induced self-assembly, which are two hot fields in supramolecular chemistry. Indeed, many optical chemosensors employ HB as the main driven force in binding the target species. The binding force provided by cooperative multiple HBs is comparable to that provided by a covalent or coordination bond. However, it remains unreported that the recognition subunit and the signaling subunits can be connected by a HB but not covalent spacer to form an efficient optical chemosensor. Unlike a covalent spacer, a HB spacer can be spontaneously formed with high reversibility. Therefore, connecting the recognition and signaling subunits by a HB spacer will not only decrease the difficulty in synthesizing the chemosensor, but also possess several merits in constructing novel chemosensors. For example, multiple recognition subunits and signaling subunits can be involved in a sensing ensemble and their ratio is adjustable, enabling the modularization of fluorescent chemosensors. In this research, we synthesized an array of receptors and fluorophores bearing multiple imide groups as the HB-active linkers, and assembled them into sensory networks. To establish the concept of modularization of fluorescent chemosensors via HB, various sensing systems with different construction patterns and functions were developed.

In chapter one, we introduced the basic concepts of optical molecular chemosensors and review the advancements in HB-driven self-assemblies. Based on the related analysis, researches, the objective of this dissertation is presented.

In chapter two, we introduce the instruments and reagents involved in this research. The synthesis and characterizations of the related compounds are presented.

In chapter three, the [1+1] fluorescent sensing mode was studied. The supramolecular sensory networks were formed by HB-driven assembly of one kind of recognition subunits and one kind of signaling subunits with adjustable ratio, enabling

signal amplification in sensing the target species. Fluorescent sensing of SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> was realized by the **BAAD** and **Mel + Rhb-VA** systems respectively.

In chapter four, the [1+2] fluorescent sensing mode was studied. The supramolecular sensory networks were formed by HB-driven assembly of one kind of recognition subunits and two kinds of signaling subunits with adjustable ratio, enabling ratiometric fluorescent sensing of the target species. Fluorescent sensing of nerve agents and saccharoses was realized by the **VA + BAAD & Rhb-VA** and **BAB + PTCd & Rhb-VA** systems respectively.

In chapter five, the [2+2] fluorescent sensing mode was studied. The supramolecular sensory networks were formed by HB-driven assembly of two kinds of recognition subunits and two kinds of signaling subunits with adjustable ratio, enabling simultaneous fluorescent sensing of two target species. Simultaneous fluorescent detection of SO<sub>2</sub> and saccharoses was realized by the **BAAD & BAB + PTCd & Rhb-VA** sensing system.

In chapter six, the summarization and prospect of this research is presented.

**Keywords: fluorescent chemosensors; hydrogen bonding; self-assembly; modularization.**

## 第一章 绪论

分子识别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的某些功能而提出的,是超分子化学研究的重要内容之一。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要求,可形象地描述为锁和钥匙间的相互关系。在超分子体系中,受体分子和底物分子遭遇时,二者相互选择、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功能的过程。

分子传感器是可以利用一定的宏观物理信号来响应特定外加物种存在的一类功能化分子,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。它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(如光学信号或电化学信号等),从而具有“报告”功能的分子。由于分子传感器是环境或生物微观系统的结构信息探索的重要工具,因而相关研究具有深远的学术意义和广阔的应用前景。20世纪80年代以来,分子传感器的设计引起了分析化学家的高度重视,相关研究在 *Nature*、*Science*、*J. Am. Chem. Soc.* 及 *Angew. Chem.* 等国际权威刊物上发表的论文数目不断增多,成为当今分析化学领域中最有生命力和可探索空间的研究热点之一。

在微观体系的分子间相互作用研究中,光信号(包括分子的发光或者吸收光谱的变化)往往更易于传输和控制,响应直观(可视化)且灵敏度高,因此光学分子传感近年来尤受关注。分子结构和环境因素对分子发光的影响规律已经得到深入、系统的研究,这为设计光学分子传感器提供了极大的方便<sup>[1]</sup>。光化学分子传感器按照其信号检测方法的不同,主要分为荧光化学传感器(Fluorescent Chemosensor)和比色化学传感器(Colorimetric Chemosensor)。荧光化学传感器主要是依靠荧光信号为检测手段,通常有荧光的增强、淬灭或者发射波长的移动,而比色化学传感器主要是借助于色调的变化,通过肉眼观察就可以检测,或者吸光强度进行定量,方便实际应用。

### 1.1 光学分子传感体系的构建规则

光学分子探针是人们探测微观生命系统的有力武器，它与显微成像技术结合，在生命信息的活体、原位和动态监测中具有突出的优势，成为分子传感体系主流。进入二十一世纪以后，人们对生物活体组织的形成、结构和衍化信息的需求到达了一个更高的层次，设计能满足新的信息探测要求的新型高性能光学分子探针具有重要的科学意义。

选择光信号进行分子传感具有以下优势：一，光信号穿透性强而且对生命体无损伤或损伤很小；二，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，且便于在信号“有”和“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对目标物进行直观的原位监测。光学分子传感的上述性能特点与探索生命微观体系精细结构信息的基本要求相契合，使得光学分子传感体系的设计和应用成为化学与生物医学交叉领域的前沿研究热点。

一般来说，光学分子传感器至少由识别单元（受体）和信号单元两部分组成。前者用于选择性地与目标物种（客体）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>[2]</sup>。识别单元和信号单元可以是共价连接的，也可以是无共价连接的。基于识别单元对目标物种的识别机制可将光学分子传感模式分为以下两种<sup>[3]</sup>（如图 1.1 所示）：

### 一、可逆型的光学分子传感

可逆型的光学分子传感过程是主要是建立在配位化学基础上的，其识别单元一般通过与阳离子的配位作用、与阴离子或小分子的分子间氢键作用而识别目标物种，因此目标分子与受体相互作用是可逆的，其引起的光学信号变化也是可逆的。根据识别单元和信号单元的连接方式又可以分为两种类型：

(a) 识别单元和信号单元通过共价键连接（图 1.1-1a）。这是一种最经典、适用范围最广的光学分子传感器构建方式，在阳离子、阴离子和中性小分子的分子荧光传感设计中都得到大量使用。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，如光诱导电子转移（Photoinduced Electron Transfer, PET）、分子内电荷转移（Intramolecular Charge Transfer, ICT）、电子能量



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