

分类号：
学号：20212107055

密级：
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



基于吩噻嗪的荧光材料的制备及应用研究

学位申请人	邢浩
指导教师	张秀兰 副教授
申请学位门类级别	材料与化工硕士
学科、专业名称	材料与化工
研究方向	荧光材料
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2024年9月

**Preparation and Properties of Fluorescent Materials based on
Phenothiazine**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Materials and Chemical Engineering

By

Xing Hao

Fluorescence materials

Dissertation Supervisor: Prof. Zhang Xiulan

Sep. 2024

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

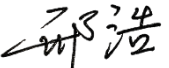

学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：  时间： 2024 年 7 月 11 日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。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。

研究生签名：  时间 2024 年 7 月 11 日
导师签名：  时间 2024 年 7 月 11 日

摘要

荧光材料广泛应用于生物医学、环境监测、信息显示、传感器、光电子器件等多个领域。随着材料科学和光学技术的不断发展，对荧光材料的设计、合成和应用研究不断深入，将为相关领域的科学研究和技术创新带来更多可能性和机遇。有机小分子荧光材料和碳点以其原料来源广泛、设计灵活性强、官能团性质可控、光学性质突出等特点，已成为发展最为迅速、受关注度最高的一类荧光材料。

吩噻嗪 (Phenothiazine, PTZ) 是一种同时含 N 和 S 元素的芳香杂环化合物，两个苯环平面沿 S-N 轴折叠，呈现非平面的特殊“蝴蝶”型结构，赋予了 PTZ 独特的化学和光学性质，被广泛用于有机小分子光学材料的合成，而在碳点中的研究尚无报道。然而，PTZ 基荧光材料的制备存在过程繁琐、结构设计复杂、反应条件苛刻、且需要大量有毒有害溶剂，因而限制了其进一步应用。针对以上问题，本文基于 PTZ 的特殊结构和化学反应特性，采用一步溶剂热法，通过溶剂含量的调节，调控 PTZ 分子间的电子离域效应及堆叠方式，从而制备出基于 PTZ 的稳定自由基诱导的固体发光材料及红光/近红外碳点，并最终实现在防伪加密、炎症治疗和草莓保鲜上的应用。具体内容如下：

(1) 以 PTZ 为原料，基于 PTZ 低熔点和不溶于水的特性，用一步溶剂法，制备了具有稳定自由基诱导的荧光发光材料 (PTZ-S)。PTZ 晶体在发生固体-熔化-液体-降温-固体的转变过程中，增加分子之间的电子离域效应，产生大量稳定自由基，并诱导其光学性质和化学性质的改变。相较于 PTZ，PTZ-S 荧光发射峰有 453 nm 位移至 493 nm，荧光寿命由 3.19 ns 增加至 10.13 ns，绝对量子产率由 1.13% 提高到 12%。基于 PTZ-S 在空气中产生稳定自由基而诱导的荧光发光性质，实现了在纸张中的信息防伪和加密应用。

(2) 基于前一节的制备方法，以 PTZ 为前驱体，采用一步溶剂热法，通过调控水和乙酸的混合比例来改变 PTZ 基分子的堆叠方式，获得了能发射红色荧光的新颖碳点 (PTZ-R)。PTZ-R 的平均粒径为 2.05 nm，具有典型的类石墨碳核结构，含有丰富的羟基、氨基等官能团，荧光发射峰位于 612 nm，同时具有稳定的光学性质、优异的生物相容性和低毒性等特点。利用 PTZ-R 的官能团特点和一个特性，探究了其在体外抗炎中的应用效应。结果表明，PTZ-R 进入 RAW 264.7 小鼠巨噬细胞的细胞质中，对细胞的增殖起到明显的促进作用，且 0.2 mg/mL 的 PTZ-R 能有效抑制对 LPS 诱导的 RAW 264.7 炎症细胞内的 IL-6、TNF- α 的水平，达到消炎的目的。

(3) 基于前一节 PTZ 基碳点的设计，进一步调节水和乙酸的混合比例，以进一步调控 PTZ 基分子的堆积方式，制备了具有近红外荧光发射的新颖碳点 (PTZ-N)。PTZ-N 表现出极小的粒径 (0.5 nm)，晶格条纹间距仅为 0.14 nm，含有丰富的羟基、羧基、亚砷等官能团，荧光发射峰位于 660 nm。PTZ-N 具有良好的水溶性、优异的生物相容性、低毒性和抗干扰能力。PTZ-N 利用其官

能团特性和近红外荧光发光特性，通过破坏细胞膜结构进入金黄色葡萄球菌和白色念珠菌体内抑制其生长，达到近 100%的抑菌效果所需的 PTZ-N 的浓度分别低至 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，表现出优异的抑菌性能，进而实现了 PTZ-N 在草莓保鲜中的应用，能延长草莓的货架期。

关键词：吩噻嗪；自由基诱导；碳点；红色荧光；近红外荧光

Abstract

Fluorescent materials are widely utilized in various fields such as biomedicine, environmental monitoring, information display, sensors, and optoelectronic devices. With the continuous advancement of materials science and optical technology, the design, synthesis, and application research of fluorescent materials are constantly deepening. This progress brings forth more possibilities and opportunities for scientific research and technological innovation in related fields. Organic small molecule fluorescent materials and carbon dots have emerged as the most rapidly developing and highly focused category of fluorescent materials due to their wide range of raw materials, strong design flexibility, controllable functional group properties, and outstanding optical properties.

Phenothiazine (PTZ) is an aromatic heterocyclic compound containing both nitrogen and sulfur elements. It consists of two benzene rings folding along the S-N axis to form a unique non-planar "butterfly" structure, which gives PTZ its distinctive chemical and optical properties. While PTZ has been widely used in the synthesis of organic small molecule optical materials, there have been no reports on its study in carbon dots. The preparation of PTZ-based fluorescent materials is known to be complex, requiring intricate structural design, harsh reaction conditions, and the use of large amounts of toxic solvents. These challenges have limited its further application. Addressing these issues, this article utilizes a one-step solvent thermal method based on the special structure and chemical reaction characteristics of PTZ to regulate the electron delocalization effects and stacking modes of PTZ molecules by adjusting solvent content. This approach allows for the preparation of stable radical-induced solid luminescent materials based on PTZ and red/near-infrared carbon dots. Ultimately, this method achieves applications in anti-counterfeiting encryption, inflammation treatment, and food preservation. The specific contents are as follows:

(1) Using PTZ as a raw material and based on the low melting point and water insolubility characteristics of PTZ, a one-step hydrothermal method is employed to prepare fluorescent luminescent materials (PTZ-S) induced with stable radicals. During the solid-melt-liquid-cooling-solid transformation of PTZ crystals, the electron delocalization effects between molecules are increased, generating a large number of stable radicals and inducing changes in their optical and chemical properties. Compared to PTZ, PTZ-S exhibits a shift in fluorescence emission peak from 453 nm to 493 nm, an increase in fluorescence lifetime from 3.19 ns to 10.13 ns, and an absolute quantum yield increase from 1.13% to 12%. Based on the

stable radical-induced luminescent properties of PTZ-S in air, it is applied in information anti-counterfeiting and encryption on paper.

(2) Continuing from the preparation method in the previous section, using PTZ as a precursor, a one-step solvent thermal method is used to regulate the mixture ratio of water and acetic acid, changing the stacking mode of PTZ-based molecules to obtain a new type of carbon dots emitting red fluorescence (PTZ-R). PTZ-R has an average particle size of 2.05 nm, with a typical graphite-like carbon core structure and rich functional groups such as hydroxyl and amino groups. Its fluorescence emission peak is at 612 nm, exhibiting stable optical properties, excellent biocompatibility, and low toxicity. By exploring the functional group characteristics of PTZ-R, its application in anti-inflammatory effects in vitro is investigated. Results show that PTZ-R promotes the proliferation of RAW 264.7 murine macrophage cells in the cytoplasm and effectively inhibits the levels of IL-6 and TNF- α induced by LPS in RAW 264.7 inflammation cells at a concentration of 0.2 mg/mL, achieving anti-inflammatory purposes.

(3) Building upon the design of PTZ carbon dots in the previous section, further adjusting the mixture ratio of water and acetic acid to further regulate the stacking mode of PTZ, a new type of carbon dots emitting near-infrared fluorescence (PTZ-N) is prepared. PTZ-N exhibits an extremely small particle size (0.5 nm), with lattice spacing of only 0.14 nm, containing abundant hydroxyl, carboxyl, sulfone, and other functional groups, and its fluorescence emission peak is at 660 nm. PTZ-N has good water solubility, excellent biocompatibility, low toxicity, and anti-interference capabilities. Leveraging its functional group characteristics and near-infrared fluorescence emission, PTZ-N is used to enter staphylococcus aureus and Candida albicans by disrupting the cell membrane structure, inhibiting their growth, and achieving nearly 100% antibacterial effects at concentrations as low as 1 μ g/mL and 2 μ g/mL, respectively. PTZ-N shows excellent antibacterial performance, leading to its application in strawberry preservation, extending the shelf life of strawberries.

Key words: Phenothiazine; Free radical-induced; Carbon dots; Red fluorescence; Near-infrared fluorescence

目录

摘要.....	I
Abstract	III
第 1 章 绪论	1
1.1 光致荧光的概念	1
1.2 荧光材料的分类	2
1.2.1 有机小分子荧光材料	2
1.2.2 无机量子点	6
1.2.3 碳点	6
1.2.4 金属纳米团簇	12
1.3 基于吩噻嗪的有机小分子荧光材料的研究及进展	12
1.3.1 吩噻嗪的结构与性质	12
1.3.2 吩噻嗪基聚集猝灭型有机小分子荧光材料的研究进展及应用	13
1.3.3 吩噻嗪基聚集诱导发光型有机小分子荧光材料的研究进展及应用	13
1.4 吩噻嗪基荧光碳点的研究进展	14
1.5 选题背景及研究思路	16
第 2 章 基于吩噻嗪的稳定自由基诱导荧光材料的一步法制备及在防伪中的应用	17
2.1 引言	17
2.2 实验部分	18
2.2.1 试剂与仪器	18
2.2.2 PTZ-S 的制备	19
2.2.3 PTZ-S 的表征及测试方法	19
2.3 结果与讨论	20
2.3.1 PTZ-S 的结构表征	20
2.3.2 PTZ-S 的性能研究	24
2.3.3 PTZ-S 在防伪中的应用研究	29
2.4 本章小结	30
第 3 章 基于吩噻嗪的红色荧光碳点的制备及在体外抗炎中的应用	31
3.1 引言	31
3.2 实验部分	32

3.2.1 药品与仪器	32
3.2.2 PTZ-R 的制备	32
3.2.3 PTZ-R 的表征及测试方法	33
3.3 结果与讨论	35
3.3.1 PTZ-R 的结构表征	35
3.3.2 PTZ-R 的性能研究	38
3.3.3 PTZ-R 在体外抗炎中的应用研究	41
3.4 本章小结	44
第 4 章 基于吩噻嗪的近红外荧光碳点的制备及在抑菌中的应用	46
4.1 引言	46
4.2 实验部分	47
4.2.1 试剂与仪器	47
4.2.2 PTZ-N 的制备	47
4.2.3 PTZ-N 的表征及测试方法	47
4.3 结果与讨论	49
4.3.1 PTZ-N 的结构表征	49
4.3.2 PTZ-N 的性能研究	51
4.3.3 PTZ-N 的抑菌性能研究	53
4.4 本章小结	57
第 5 章 总结与展望	58
5.1 总结	58
5.2 展望	59
参考文献	60
附录	69
致谢	81
自我简介	82

第1章 绪论

1.1 光致荧光的概念

荧光，最早由 G. Stokes 于 1852 年提出^[1]。随着自然科学的飞速发展，荧光技术已实现重大突破，这一技术依赖于荧光分子的独特电子能级。荧光分子最初位于基态的最低振动能级，在外界光源照射下，它们能够吸收光能并发射特定波长的光。荧光的发射过程涉及基态到激发态的能级跃迁。激发态是暂态，其中电子通过辐射跃迁（即发光）和非辐射方式迅速返回到基态，其寿命极短（ $<10^{-5}$ 秒）。除此之外，自然界还存在磷光现象，涉及电子从三重态激发态跃迁回基态时的光发射。另一种发光形式是自然界的磷光现象，电子在三重态激发态跃迁到基态后发出光，即磷光。

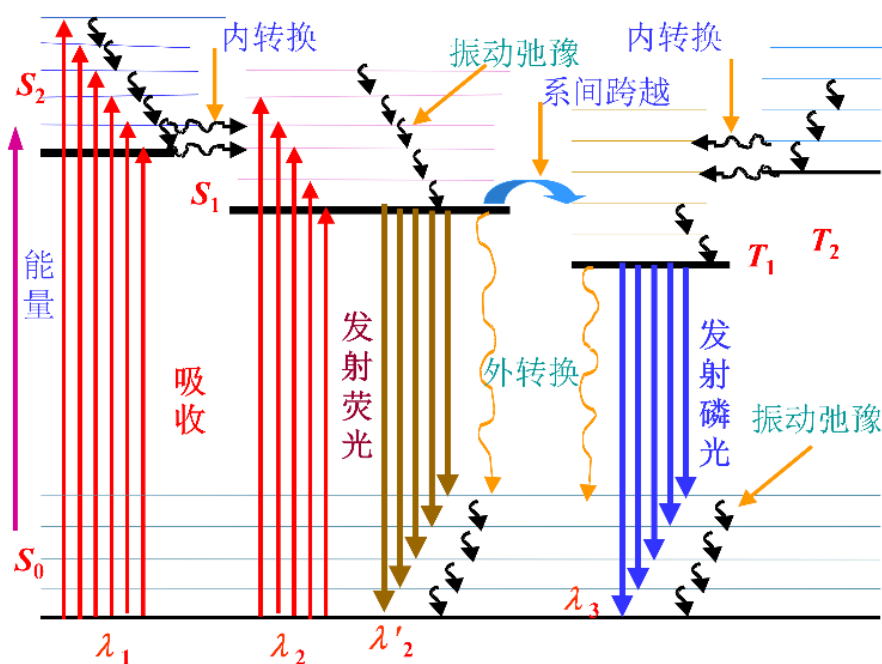


图 1-1 分子吸收和发射过程的 Jablonski 能级图

Figure 1-1 Jablonski energy level diagram of molecular absorption and emission processes

Jablonski 图详细描述了光的吸收和发射过程中的激发态和基态之间产生的各种能量转移过程（图 1-1）。当电子从基态（ S_0 ）吸收能量后，跃迁到单重态激发态（如 S_1 、 S_2 ）。在这些激发态中，通过内转换过程，电子与其它电子或溶剂分子相互作用，最终归结至单重态的最低激发态。这些电子的存在时间通常 $10^{-4} \sim 10^{-8}$ s 范围内，而从这些激发态回到基态的过程伴随荧光的发生。同时，处于 T_1 状态的电子返至基态 S_0 的过程通

常与磷光现象相伴，其寿命较长，约在 10^{-4} 到 10 秒之间。

1.2 荧光材料的分类

荧光技术是一种基于荧光现象的分析方法，它利用材料在受到激发光照射后发出的荧光信号来进行定性和定量分析。荧光材料的发展直接决定了荧光技术的发展，优异的荧光材料能更好的适用于生物医药和检测等方面，目前发展的荧光材料主要包括有机荧光小分子、碳点、无机量子点、金属纳米簇等荧光材料。

1.2.1 有机小分子荧光材料

有机小分子荧光材料是一类具有荧光性质的有机化合物。这类材料因其独特的光学性质和广泛的应用前景而受到科研和工业界的广泛关注^[2, 3]。有机分子荧光材料通常由共轭的 π 电子系统组成，这些系统可以通过非辐射跃迁吸收光能并激发到高能级的电子态。在非辐射跃迁和振动弛豫后，激发态电子回到基态，同时发出荧光。荧光波长通常比激发光波长长，这是由于斯托克斯位移所致。有机分子荧光材料的荧光性质可以通过改变分子结构或化学修饰来调节。通过引入不同的取代基团或改变共轭长度，可以改变荧光发射波长和强度。此外，分子的荧光量子产率、荧光寿命和光稳定性也是重要的性质，它们决定了材料在实际应用中的性能。

总之，有机小分子荧光材料因独特的光学性质和广泛的应用前景成为材料科学的一个重要分支。随着合成技术的进步和应用领域的拓展，这类材料有望在未来发挥更大的作用。

1.2.1.1 有机小分子结构对荧光的影响

有机小分子荧光材料的结构对荧光影响非常大。有机荧光小分子的骨架结构对其发射光谱和荧光性质有显著的调控作用。较大的共轭体系可以导致荧光发射红移，即发出更长波长的荧光；较小的共轭体系则会蓝移，发出更短波长的荧光。另一方面。取代基团能影响分子的电子效应和立体效应，进而改变荧光发射光谱和荧光寿命。引入电负性较强的取代基可以增强分子的荧光发射能力。同时，有机荧光小分子电荷转移效应对于荧光光谱和荧光寿命也有明显的影响，一些基团可以通过分子内电荷转移（ICT）与荧光发射相关联，这种效应能够调节荧光光谱和荧光寿命。有机荧光小分子在聚集态时，其荧光特性也会发生变化，有机荧光小分子的聚集行为与分子的构型、取代基的排列和相互作用等因素有关。

1.2.1.2 荧光团对有机小分子荧光的影响

基于有机荧光小分子结构对荧光的影响，生色团和助色团逐渐被人们发现了解，从而越来越多有趣的荧光材料被相继合成并应用于实践。罗丹明、花青染料和恶嗪等由于其优异的光物理性质和易于合成的特性，已被用作大多数有机小分子荧光材料设计策略中的基本荧光团单元。

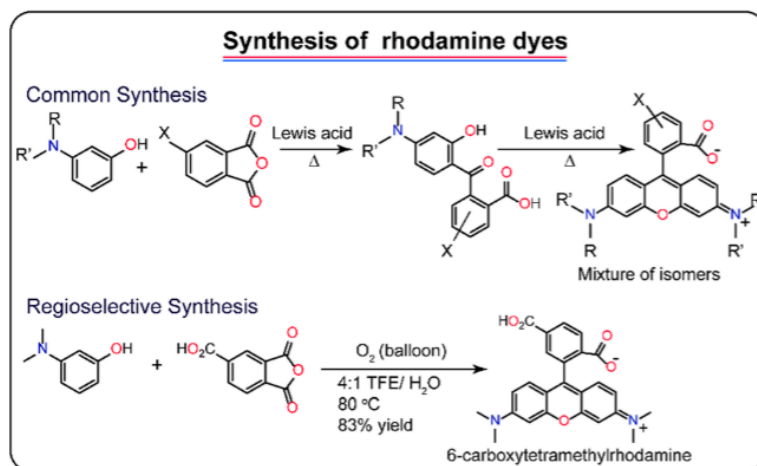


图 1-2 经典罗丹明的合成及区域选择性罗丹明染料的合成策略

Figure 1-2 Synthesis of classical Rhodamine and synthesis strategy of regionally selective Rhodamine dyes

罗丹明染料最常用于各种荧光生物成像应用，这归因于基于罗丹明的荧光材料的多功能性和优异的光物理性质。罗丹明染料具有非常高的吸收系数、良好的光稳定性和非常高的荧光量子产率。然而，具有这些优异光物理性质的荧光团通常需要通过智能合成方法与其他生物分子或表面偶联，以制备新的罗丹明衍生物，用于生物成像应用。Chen 等人^[4]总结了利用罗丹明染料及其衍生物的这种螺环开环现象用于各种化学传感应用的荧光探针。并指出开环的两性离子可以进一步进行质子化形成阳离子^[5]。

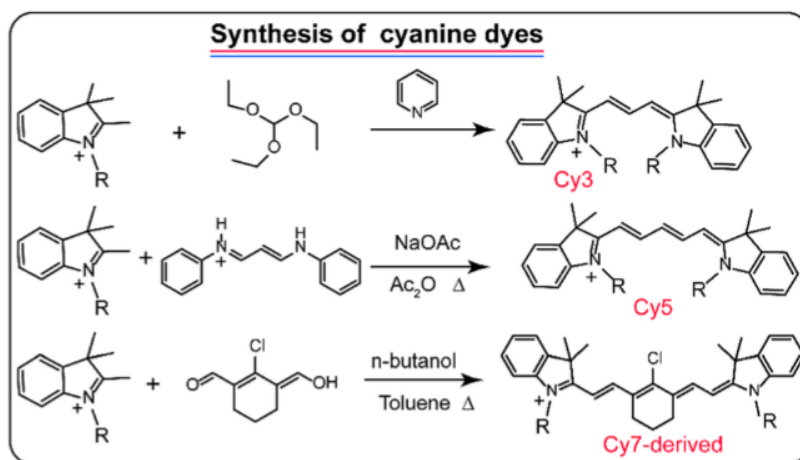


图 1-3 开发菁染料的常用合成路线

Figure 1-3 The common synthetic route of cyanine dyes was developed

花青基荧光团是在生物学和生物医学研究中得到广泛探索的最成功的荧光染料之一^[6,7]。经典的花青染料含有两个含氮杂环，它们通过包含奇数碳原子的聚次甲基链（-CH 基团具有交替的单键和双键）相互连接^[8]。其中一个杂环带正电荷，而另一个是电荷中性的。根据聚次甲基链中存在的碳原子数，这些典型的花青染料分为三甲基（Cy3）、五甲基（Cy5）和七甲基（Cy7）。

在过去的几十年里，各类菁染料及其衍生物已被开发，并用于化学传感和生物分析研究。花青染料具有出色的化学、光物理性质、优异的生物相容性和相对较低的毒性，被广泛应用于生物成像和生物医学等领域^[9-11]。花青染料在远红/近红外区域显示出吸收/发射最大值，可减少光损伤效应、最小荧光背景信号和光散射，被广泛用于活细胞或活体动物成像。具有花青基的荧光探针也被广泛用于检测和监测活体生物样品中的酶活性。Xu 等人最近报道了两种花青衍生的荧光指示剂，用于检测芳胺 N-乙酰转移酶（NTA），它们积极参与芳胺致癌物的解毒或生物活化反应^[12]。

恶嗪和螺恶嗪是重要的荧光染料，在各种技术中发挥许多重要作用^[13-15]。特别是恶嗪广泛的生物活性，在药物化学领域引起了极大的兴趣。多年来，人们采用了多种合成方法来合成常见的恶嗪，包括闭环反应、微波辅助合成、多组分反应、声化学合成和催化^[16]。然而，大多数恶嗪基荧光团由苯并恶嗪、吡喃恶嗪和萘恶嗪组成。其中一些具有良好荧光性能恶嗪类也被合理设计和开发用于生物成像应用和医药领域，如吩恶嗪。

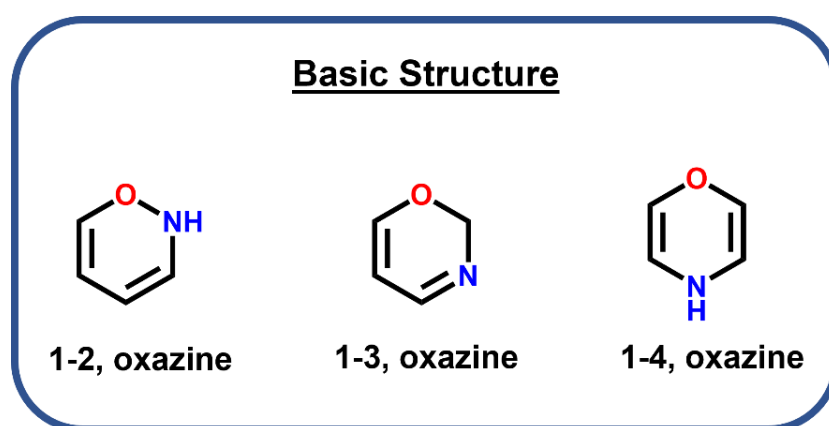


图 1-4 恶嗪的基本结构

Figure 1-4 Basic structure of oxazine

1.2.1.3 有机小分子荧光材料的应用

有机小分子荧光材料因其广泛的材料来源、设计灵活性和优异的荧光性质而备受青睐。通过微调分子结构，可以改变其发光波长，提供多样化的光谱特性。有机小分

子荧光材料具有快速的发光响应特性，适合实时监测，同时可通过多种简便的加工和集成方法增强其在技术开发中的实用性。在光学器件、防伪加密等领域，有机小分子荧光材料的实际应用受到了越来越多关注。这些特点使得有机小分子荧光材料在各种领域中展现出广阔的应用前景，为技术创新提供了丰富的可能性。

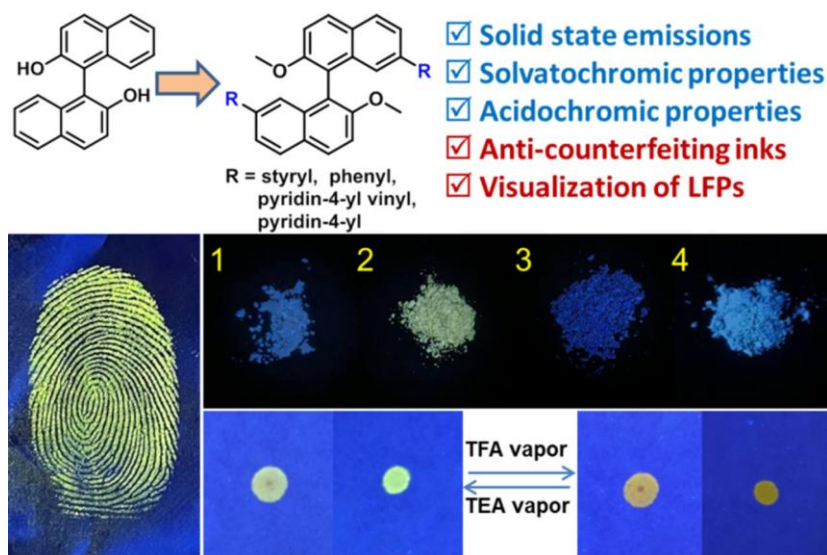


图 1-5 多功能双酚基荧光材料的合成及指纹的可视化

Figure 1-5 Synthesis of multifunctional bisphenol based fluorescent materials and visualization of fingerprints

Jia 等人^[17]合成了四种具有二芳基烯基或二芳基的荧光分子（图 1-5），它们分别位于二元乙醇结构的 7 和 7' 位置。这些分子有机溶液中表现出蓝色荧光，固体状态也表现出明亮的荧光。含吡啶基团的引入使化合物具有溶剂致变色，在甲醇中 Stokes 位移可达 114 nm。该化合物已被用于各种基底表面指纹的可视化，获得了具有较高 G/G0 值的高对比度指纹图像，在个人识别方面具有潜在的实用价值。随着三氟乙酸的加入，这些分子在溶液中的荧光强度降低，发射波长明显红移。用三氟乙酸和三乙胺蒸气熏蒸这些分子，可以观察到其发射强度和颜色发生变化。

Cai 等人^[18]通过在三苯胺（TPA）核心和带正电的吡啶部分添加不同的官能团，设计了一系列 I 型探针 TPY、TPPy、TTPy、MeOTTPy 和 TPE-TTPy，以筛选出靶向和有效地杀灭革兰氏阳性菌的最佳探针（图 1-6 a）。与革兰氏阳性金黄色葡萄球菌和革兰氏阴性杆菌孵育后，发现 TPY、TPPy、TTPy 和 MeOTTPy 可以选择性地标记革兰氏阳性金黄色葡萄球菌（图 1-6 b）。由于 TTPy 具有良好的光敏能力（图 1-6 c），与探针孵育后，选择性杀灭革兰氏阳性金黄色葡萄球菌和表皮葡萄球菌，克隆形成单位（CFU）减少率接近 100%（图 1-6 d, e）。

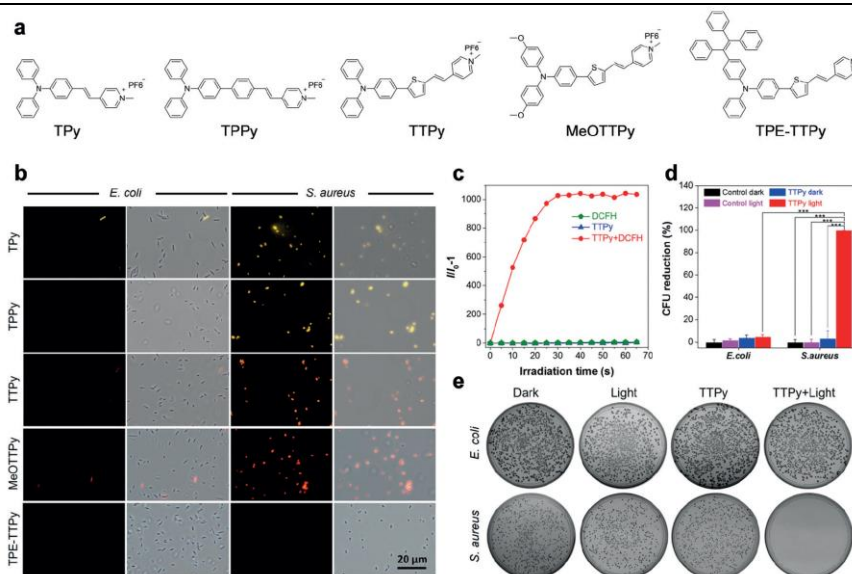


图 1-6 TPpy、TPPy、TTPy、MeOTTPy 和 TPE-TTPy 的化学结构及其抑菌性能

Figure 1-6 Chemical structures of TPpy, TPPy, TTPy, MeOTTPy, and TPE-TTPy and antibacterial properties

1.2.2 无机量子点

无机量子点 (Quantum Dots, QDs) 由不同半导体元素组成, 如 CdS、CdTe、CdSe (II - VI族)、PbS、PbTe (IV - VI族) 及 InAs、GaP (III - V族)。通过调节 QDs 的尺寸、化学组成和形貌, 可调节其荧光发射性能^[19, 20]。QDs 的荧光发射光谱覆盖整个可见光区^[21], 具有较大斯托克斯位移、较宽激发光谱、对称窄发射峰和良好光稳定性^[22]。因此, 在光反应催化、光电转换、生物传感和医学成像等领域^[23], QDs 得到广泛应用。通过研究 QDs 的特性和应用潜力, 可以推动相关研究领域的发展。

无机量子点的表面往往容易受到氧化或其他退化过程的影响, 导致光学性能的不稳定性。部分无机量子点由于含有有毒元素 (如镉) 在生物医学和环境领域的应用存在风险和限制。制备和表征无机量子点的过程较为复杂, 成本较高, 也限制了其大规模生产和应用的进程。

1.2.3 碳点

碳点 (Carbon Dots, CDs) 是一类新型零维碳纳米材料, 它们通常由碳原子构成, 具有发光特性, 可以在特定波长的光照射下发出荧光, 整体的尺寸一般小于 10 nm, 主要包括碳纳米点 (CNDs)、碳量子点 (CQDs)、石墨烯量子点 (GQDs)、碳化聚合物等^[24]。碳点是 Xu 等人在 2004 年对单壁碳纳米管分离纯化过程中意外发现^[25]。在 2006 年, 通过表面钝化制备了具有改善荧光发射的碳颗粒, 并将其命名为碳点^[26]。自此, CDs 正式进入人们的视野, 越来越多的研究者展开了对 CDs 的研究。